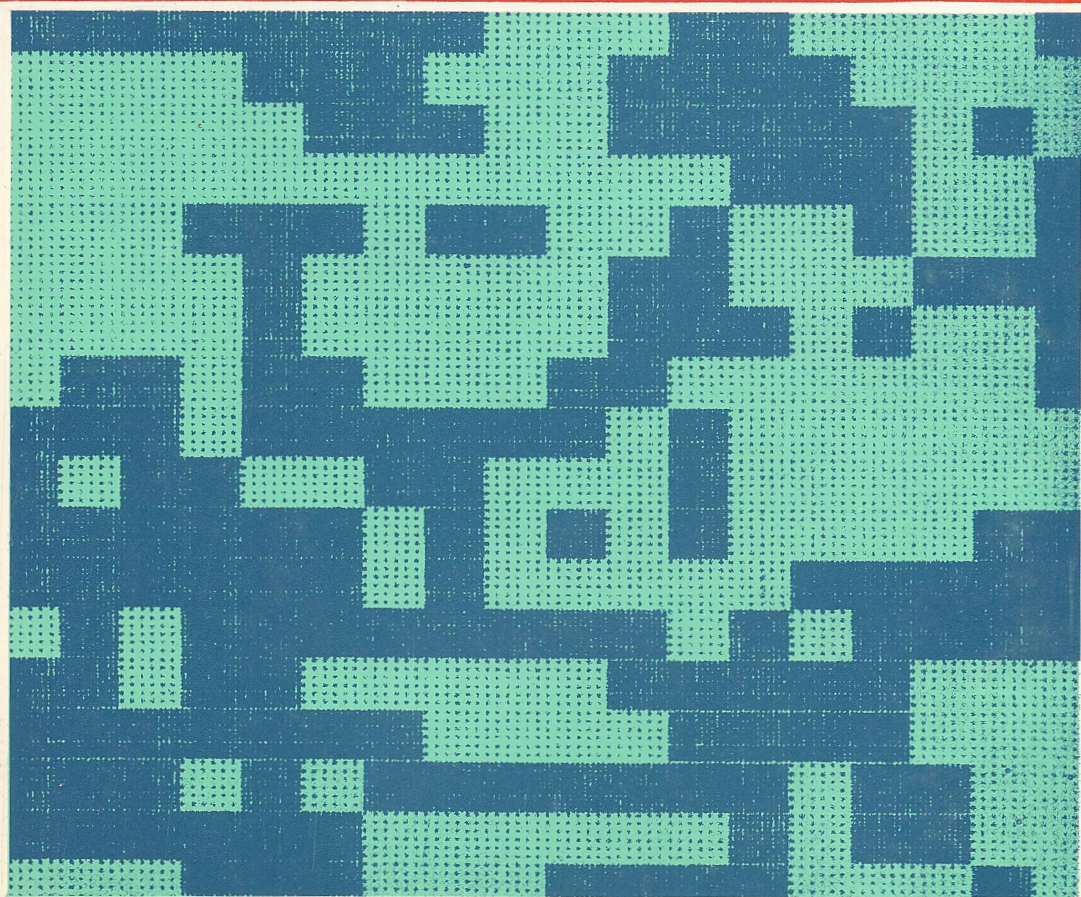




آشنایی با

مکانیک آماری جدید

دیوید چندلر



ترجمه نادر رابط

آشنایی با

مکانیک آماری جدید

دیوید چندلر

ترجمه نادر رابط

مرکز نشر دانشگاهی، تهران

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
۴	یادداشتی برای دانشجو
۵	۱. مبانی ترمودینامیک
۶	۱-۱ قانون اول ترمودینامیک تعادل
۱۰	۲-۱ قانون دوم
۱۳	۳-۱ گزارهٔ وردشی قانون دوم
۱۶	۴-۱ کاربرد: تعادل گرمایی و دما
۱۹	۵-۱ توابع کمکی و تبدیلات لژاندر
۲۳	۶-۱ روابط ماکسول
۲۶	۷-۱ توابع افزایشی و معادلهٔ گیبس-دوهم
۲۹	۸-۱ توابع نافزایشی
۳۰	تمرینهای اضافی
۳۲	کتابشناسی
۳۳	۲. شرایط لازم تعادل و پایداری
۳۴	۱-۲ تعادل چندفازی
۳۸	۲-۲ پایداری
۴۴	۳-۲ کاربرد قضیه‌های وردشی در تعادل فازها

- ۵۲ ۲-۴ فصل مشترکهای مسطح
- ۵۸ تمرینهای اضافی
- ۶۱ کتابشناسی
- ۶۳ ۳. مکانیک آماری
- ۶۵ ۱-۳ روش آماری و هنگرها
- ۶۸ ۲-۳ هنگرد میکروبندادی و بنیان عقلانی ترمودینامیک
- ۷۱ ۳-۳ هنگرد بندادی
- ۷۶ ۴-۳ یک مثال ساده
- ۷۹ ۵-۳ هنگردهای تعمیم یافته و فرمول آنتروپی گیبس
- ۸۳ ۶-۳ افت و خیزهایی که متضمن ذرات ناهمبسته اند
- ۸۶ ۷-۳ یافتن معادلات توزیع تعادل به طریقی دیگر
- ۹۲ تمرینهای اضافی
- ۹۷ کتابشناسی
- ۹۹ ۴. سیستمهای بدون برهم کنش (ایده آل یا کامل)
- ۱۰۲ ۱-۴ اعداد اشغال
- ۱۰۳ ۲-۴ گاز فوتون
- ۱۰۵ ۳-۴ گاز فونون یا افت و خیز مواضع اسمی در یک جامد سرد
- ۱۰۸ ۴-۴ گازهای کامل (ایده آل) متشکل از ذرات واقعی
- ۱۱۲ ۵-۴ الکترونهای فلزات
- ۱۱۵ ۶-۴ گازهای کامل کلاسیکی، حد کلاسیکی
- ۱۱۸ ۷-۴ ترمودینامیک یک گاز کامل متشکل از ذرات کلاسیکی بدون ساختار
- ۱۲۰ ۸-۴ گاز رقیق متشکل از اتمها
- ۱۲۲ ۹-۴ گاز رقیق متشکل از مولکولهای دواتمی
- ۱۲۷ ۱۰-۴ تعادل‌های شیمیایی در گازها
- ۱۳۰ تمرینهای اضافی
- ۱۳۶ کتابشناسی
- ۱۳۷ ۵. نظریه گذار فاز در مکانیک آماری
- ۱۳۷ ۱-۵ مدل آیزینگ
- ۱۴۲ ۲-۵ گاز شبکه

- ۱۴۴ ۳-۵ تقارن شکسته و برد همبستگیها
- ۱۵۰ ۴-۵ نظریه میدان متوسط
- ۱۵۴ ۵-۵ بررسی وردشی نظریه میدان متوسط
- ۱۵۹ ۶-۵ نظریه گروه بازهنجارش (RG)
- ۱۶۴ ۷-۵ نظریه RG برای مدل آیزینگ دوبعدی
- ۱۷۱ ۸-۵ یکریختی بین سیستم مکانیک کوانتومی دوترازی و مدل آیزینگ
- ۱۷۷ تمرینهای اضافی
- ۱۸۱ کتابشناسی
- ۱۸۳ ۶. روش مونت کارلو در مکانیک آماری
- ۱۸۴ ۱-۶ مسیرها
- ۱۸۷ ۲-۶ مسیر مونت کارلو
- ۱۹۳ ۳-۶ نمونه گیری غیر بولتزمن
- ۲۰۰ ۴-۶ مونت کارلوی کوانتومی
- ۲۰۳ تمرینهای اضافی
- ۲۰۸ کتابشناسی
- ۲۰۹ ۷. سیالهای کلاسیکی
- ۲۱۰ ۱-۷ میانگینها در فضای فاز
- ۲۱۷ ۲-۷ توابع توزیع آرایشی کاهش یافته
- ۲۲۳ ۳-۷ قضیه کار برگشت پذیر
- ۲۲۴ ۴-۷ خواص ترمودینامیکی $g(r)$
- ۲۲۹ ۵-۷ اندازه گیری $g(r)$ از طریق پراش
- ۲۳۲ ۶-۷ حلالپوشی و تعادل شیمیایی در مایعات
- ۲۳۷ ۷-۷ مایعات مولکولی
- ۲۴۲ ۸-۷ مونت کارلوی قرصهای سخت
- ۲۴۷ تمرینهای اضافی
- ۲۵۳ کتابشناسی
- ۲۵۴ ۸. مکانیک آماری سیستمهای عدم تعادل
- ۲۵۵ ۱-۸ سیستمهای نزدیک به تعادل

۲۵۷	۲-۸ فرضیه رگرسیون انزاگر و توابع همبستگی زمانی
۲۶۳	۳-۸ کاربرد: سنتتیک شیمیایی
۲۶۹	۴-۸ کاربرد دیگر: خودپختی
۲۷۵	۵-۸ قضیه افت و خیز اتلاف
۲۷۸	۶-۸ توابع پاسخ
۲۸۱	۷-۸ جاذب
۲۸۴	۸-۸ اصطکاک و معادله لانژون
۲۹۱	تمرینهای اضافی
۲۹۴	کتابشناسی
۲۹۶	پیوست الف
۳۰۰	پیوست ب
۳۰۴	فهرست راهنما

پیشگفتار

این کتاب حاوی مطالبی است که من در درس مکانیک آماری مقدماتی، در دوره‌های یک ترمی در دانشگاه‌های ایلینویز و پنسیلوانیا تدریس کرده‌ام. دانشجویانی که در ایلینویز و پنسیلوانیا این درس را می‌گیرند با ترمودینامیک، قانون توزیع بولتزمن و مقدمات مکانیک کوانتومی (در سطحی که معمولاً در کتابهای شیمی فیزیک و فیزیک جدید مقطع لیسانس به آنها پرداخته می‌شود) کم و بیش آشنا هستند. مراد من از تدوین این درس، فراهم آوردن زمینه‌هایی برای درک عمیقتر دانشجویان از ترمودینامیک و اصول مکانیک آماری تعادل، و همچنین آشنا کردن آنها با مباحث جدید نمونه‌گیری مونت‌کارلو، نظریه گروه بازبهنجارش، و قضیه افت‌وخیز اتلاف است. آراء مربوط به این مباحث، در مکانیک آماری انقلابی به‌پا کرده‌اند، و عمدتاً همینها موجب شده‌اند که اکنون دست‌اندرکاران مکانیک آماری در روند پژوهش و کشفیات، در زمینه‌هایی از زیست‌شناسی مولکولی گرفته تا علم مواد، و از مهندسی گرفته تا ساختار شیمیایی و دینامیک، و حتی فیزیک ذرات پر انرژی، نقش بارزی ایفا کنند. این است که به گمان من، هیچ دانشجوی جدی علوم طبیعی، بدون آشنایی با مباحث و مفاهیم جدیدی مثل "پارامترهای ترتیبی" و "توابع همبستگی" نمی‌تواند معلومات لازم را کسب کند. همچنین، به گمان و تجربه من، این مباحث و مفاهیم را می‌توان و باید در قالب یک درس مقدماتی یک ترمی گنجانند و به علاقه‌مندان عرضه کرد.

من در تدارک این مطالب در یک سطح مقدماتی، از مدل‌های ساده‌شده بسیاری استفاده کرده‌ام. به این ترتیب توانسته‌ام ریاضیات مربوط را در حد نسبتاً ساده‌ای نگه دارم و در عین حال بسیاری از مفاهیم پیچیده در این زمینه‌ها را توصیف کنم. از به‌کار بستن ابزار نظریه‌ای پیشرفته (مثلاً روشهای نموداری و نظریه میدانی)، با آنکه جزو مباحث تحقیقی مورد علاقه‌ام هستند، خودداری کرده‌ام. همچنین به موضوعات قدیمتر ترمودینامیک آماری، یعنی گازهای کامل و تعادل شیمیایی فاز گازی نیز به‌اختصار پرداخته‌ام. در مورد اول، این کتاب باید بتواند زمینه لازم را برای دانشجوی علاقه‌مند به پیگیری دروسها و یا مطالعات پیشرفته در نظریه چند جسمی فراهم کند. در مورد دوم، نظر به اینکه درباره این موضوع متون درسی بسیار خوبی در دسترس علاقه‌مندان قرار دارد، صرف وقت زیاد برای آن در این کتاب مناسبیتی ندارد و نوعی اسراف خواهد بود. به علاوه، اکنون دیگر ارائه این مباحث در کتابهای شیمی فیزیکی دوره لیسانس کاملاً رایج شده است.

برای ارائه مطالب ترتیب خاصی اتخاذ کرده‌ام که شاید نیازمند توضیح باشد. دو فصل نخست را کاملاً به ترمودینامیک ماکروسکوپیک اختصاص داده‌ام، و اصول آماری میکروسکوپیک را تا فصل ۳ مطرح نکرده‌ام. در فصل ۱، ترمودینامیک مقدماتی را مرور می‌کنیم، با تبدیلات لژاندر آشنا می‌شویم. در فصل ۲ مفاهیم تعادلهای فازی و پایداری را بسط می‌دهیم. من این ترتیب را به این علت اعمال کرده‌ام که معتقدم روشها و نحوه بیان مطالب این فصلها می‌تواند سرعت ادراک و کاربرد اصول مکانیک آماری را به میزان زیادی افزایش دهد. رهیافتی دیگر را می‌توان از نیمه اول فصل ۳ آغاز کرد، که در آنجا قانون دوم مستقیماً از این فرض آماری، که تعادل ماکروسکوپیک عبارت از حالت بزرگترین کاتورگی است، نتیجه می‌شود. در این صورت می‌توان ترمودینامیک فصلهای ۱ و ۲ را با مطالب مربوط در نیمه دوم فصل ۳ و در فصلهای ۴ و ۵ ترکیب کرد. هنگامی که مختلف و نقش افت‌وخیزها را در فصل ۳ بررسی کرده‌ایم، در فصلهای ۴ و ۵، به ترتیب، به مکانیک آماری سیستمهای کامل نابره‌م‌کنشی و گذارهای فاز پرداخته‌ام.

بررسی گذارهای فاز در فصل ۵ بر مدل آیزینگ متمرکز است. تقریبهای میدان متوسط و نظریه گروه باز بهنجارش، هر دو در چارچوب این مدل مورد بحث قرار گرفته‌اند. در مورد دوم، من هیچ کتاب درسی مقدماتی دیگری را نمی‌شناسم که تصویر نسبتاً کاملی از این موضوع مهم ارائه داده باشد. با این همه، چنان که از مقاله آموزشی همفری ماریز و لئو کادانف دریافته‌ام^۱ می‌توان این مطلب را در یک سطح مقدماتی به دانشجویان آموخت و آنها را به جایی رساند که بتوانند محاسبات گروه باز بهنجارش را برای تمرینهای مجموعه مسائل انجام بدهند.

در فصل ۶ یک موضوع مهم دیگر، یعنی روش مونت کارلو را بررسی می‌کنیم که در سایر متون همسطح مطرح نشده است. در اینجا هم بحث را بر پایه محکم مدل آیزینگ استوار کرده‌ام. حالت دوبعدی نمایانگر رفتار افت‌وخیزها در سیستمی است که، اگر به اندازه کافی بزرگ باشد، می‌تواند تعادلهای فاز و پدیده‌های فصل مشترکی واقعی را به نمایش بگذارد. حالت یک‌بعدی برای توضیح اصول مونت کارلوی کوانتومی به‌کار گرفته می‌شود. الگوریتم متروپولیس را توصیف کرده‌ام، و برنامه‌هایی برای کار با ریز کامپیوتر و تعیین کارایی و محدودیتهای این روش تدارک دیده‌ام.

در فصل ۷، مکانیک آماری تعادل در شاره‌های کلاسیکی را بررسی می‌کنیم. این مبحث در شیمی بسیار اهمیت دارد. زیرا اساس فهم حلالپوشی است. برخی از مباحث، مانند توزیع سرعت ماکسول-بولتزمن، کم‌وبیش استانداردند، اما مباحث دیگر الزاماً چنین نیستند. تعریفها و توصیفهای توابع همبستگی زوج برای سیالهای مولکولی و نیز سیالهای ساده ارائه شده، بستگی این توابع و سطح مقطعهای پراکندگی پرتو x به‌دست آمده، و رابطه آنها با تعادلهای شیمیایی در محلولها مورد بحث قرار گرفته است. سرانجام، نمایش مونت کارلو برای یک سیال کلاسیکی دوبعدی، متشکل از دیسکهای سخت، ارائه می‌شود که دانشجو می‌تواند آن را در یک ریز کامپیوتر اجرا کند.

فصل آخر را به دینامیک-واهلش و حرکت مولکولی در سیستم‌های ماکروسکوپی که نزدیک به تعادل یا در تعادل اند اختصاص داده‌ام. به‌خصوص در مورد توابع همبستگی زمانی، قضیه افت‌وخیز اتلاف و نتایج آن در فهم سینتیک شیمیایی، خود پخشی، جذب، و اصطکاک بحث کرده‌ام. در اینجا نیز تأکید می‌کنم که در زمینه مفاهیم علمی جدید، این مباحث بسیار مهم و اساسی‌اند. اما در امر آموزش اصول مکانیک آماری غیرتعادلی موضوع را اغلب به عنوان یک مبحث پیشرفته خاص تلقی کرده‌اند. علتش دقیقاً برایم روشن نیست. نگاهی به فصل ۸ نشان می‌دهد که نتایج اصلی، مانند قضیه افت‌وخیز اتلاف را می‌توان فقط با چند سطری عملیات جبری به دست آورد، و بی‌آنکه لازم باشد به روشهای پیچیده ریاضی (مثلاً، انتشارگرها، تصویرگرها و متغیرهای مختلط) متوسل شویم.

در تمام این فصلها، فرض من بر این است که خواننده روشهای ریاضی حساب دیفرانسیل و انتگرال را که معمولاً در مقطع لیسانس در سه نیمسال ارائه می‌شود، به خوبی یاد گرفته است. خواننده با این سطح معلومات ریاضی هم باز ممکن است در بعضی قسمتها با ریاضیاتی مواجه شود که قدری برایش دشوار (اما قابل درک) باشد. از این لحاظ، دشوارترین قسمت کتاب فصلهای ۳ و ۴ هستند که در آنها مفاهیم آمار احتمالاتی برای نخستین بار مطرح می‌شود. اما چون مطالب این فصلها نسبتاً استاندارد است، حتی دانشجویانی که زمینه‌ای ضعیف ولی البته دسترسی به کتابخانه داشته‌اند نیز توانسته‌اند از پس آن برآیند. دانشجویانی که درس مبتنی بر مطالب این کتاب را گرفته‌اند، دانشجویان اواخر مقطع لیسانس و یا اوایل فوق‌لیسانس بوده‌اند که در رشته‌های بیوشیمی، شیمی، مهندسی شیمی یا فیزیک تحصیل می‌کرده‌اند. آنها معمولاً آنقدر بر موضوع تسلط پیدا می‌کردند که می‌توانستند قسمت اعظم مسائل متعدد این کتاب را حل کنند. این تمرینها جزئی جدانشدنی از کتاب‌اند که فهم مطالب را تحکیم می‌کنند و صحت آنها را می‌آزمایند؛ و در بعضی موارد من مطالبی را صرفاً در قالب تمرینها عنوان کرده‌ام.

امیدوارم که شمار قابل توجهی از دانشجویان، پس از مطالعه این کتاب، مباحث آن را در سطوح بالاتری ادامه بدهند. به همین دلیل، من عمداً این متن را به چاشنی بعضی نکته‌ها و پرسشها آمیخته‌ام تا کنجکاوای دانشجویان را برانگیزم، و شاید هم آنها را برای مطالعه بیشتر به کتابخانه روانه کنم. فهرست کتابشناختی در پایان هر فصل خواننده را در این موارد راهنمایی می‌کند. به این ترتیب این کتاب، هم شامل مبانی و هم راهنمای مطالعات بعدی موضوعی است آنچنان گسترده و با اهمیت که هیچ کتابی به تنهایی نمی‌تواند توصیف نسبتاً کاملی از آن را به دست بدهد.

فیلا دلفیا و برکلی

ژانویه ۱۹۸۶

یادداشتی برای دانشجو

در لابلای متن و در انتهای هر فصل تمرینهای متعددی گنجانده‌ایم. تمرینهای داخل متن، در اغلب موارد، تمرینهای ساده‌ای هستند که علی‌القاعده باید به راحتی قابل حل باشند. اما گاهی هم، بنا به ملاحظات آموزشی، سوالاتی مطرح شده‌اند که دستیابی به جواب آنها مستلزم پروراندن مفاهیم پیچیده‌ای است. برای حل این نوع تمرینها — که با ستاره مشخص شده‌اند — سه راه وجود دارد. اول اینکه می‌توانید یک راست به حل مسئله بپردازید و جواب را محاسبه کنید (که در این صورت وضعیتان کمی بهتر از “امیدوارکننده” است!). دوم اینکه می‌توانید “تقلب” کنید و در کتابهای درسی دیگر دنبال راه‌حلهای لازم بگردید (که فکر می‌کنیم به هر حال “تقلب” آموزنده‌ای است). روش سوم این است که مسئله را در فکر داشته باشید ولی همچنان به خواندن مطالب ادامه بدهید. در این صورت، در اغلب موارد، خواهید دید که بعداً به تدریج به تکنیکهای حل مسئله دست پیدا خواهید کرد.

مبانی ترمودینامیک

مکانیک آماری نظریه‌ای است که به کمک آن رفتار افت‌وخیزهای طبیعی یا خودبه‌خود را تحلیل می‌کنیم. بدون تردید این حضور همه جا حاضر افت‌وخیزهاست که مشاهدات جالب توجه و ارزشمندی را میسر می‌کند. در واقع هم، بدون چنین فرایندهای کاتوره‌ای، مایعات نمی‌جوشیدند، آسمان نور را نمی‌پراکند، به‌راستی هر فرایند پویایی در عرصهٔ حیات به سکون می‌رسد. این هم حقیقت دارد که خود سرشت افت‌وخیزها پیوسته همه چیز را به‌سوی آشوبی دم‌افزون و نابودی نهایی هر ساختار پیش می‌راند. (خوشبختانه، مقیاس زمانی برای وقوع این پیشامدها غالباً بسیار طولانی است و نابودی جهان پیرامون ما، از طریق افت‌وخیزهای طبیعی چیزی نیست که مایهٔ نگرانی ما شود). مکانیک آماری و مکمل بزرگ مقیاس آن، ترمودینامیک، نظریه‌ای ریاضی را تشکیل می‌دهند که به کمک آن می‌توانیم به مقیاسهای اندازه و زمانی این افت‌وخیزها پی ببریم، و پایداری و ناپایداری ملازم ساختارها را که افت‌وخیزهای خودبه‌خودی به ناگزیر نابودشان می‌کنند بفهمیم.

وجود افت‌وخیزها پیامد پیچیدگی سیستمهایی است که مشاهده می‌کنیم. سیستمهای ماکروسکوپیکی از ذرات فراوان ترکیب شده‌اند؛ تعداد این ذرات چنان زیاد است که کنترل یا مشخص کردن کامل سیستم به نحوی که بتواند تکوین آن را از زاویهٔ علت‌گرایی پیشگویی کند، ناممکن است. از این رو، ناآگاهی یکی از قوانین طبیعت برای سیستمهای چند ذره‌ای به‌شمار می‌آید، و این

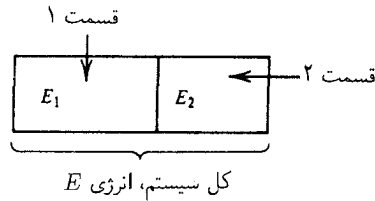
ناآگاهی ما را به توصیف آماری مشاهدات و پذیرش افت‌وخیزهای همواره حاضر هدایت می‌کند. حتی، آن خواص ماکروسکوپیکی مشاهده شده‌ای که به تصور ما استاتیک می‌آیند، در بند ناگسستگی قوانین آماری ناظر به افت‌وخیزهای دینامیکی گرفتارند. به عنوان یک تمثیل، گاز رقیقی را در نظر می‌گیریم که رفتارش از معادلهٔ حالت گازهای کامل پیروی کند: $pV = nRT$ (فشار، p حجم ظرف، V تعداد مولها، T دمای مطلق و R ثابت گازهاست). در فصل ۳ نشان خواهیم داد که این معادله با فرمول مربوط به میانگین مربعی افت‌وخیزهای چگالی در گاز هم‌ارز است. معادلهٔ حالت می‌تواند تماماً پیامد یک ردهٔ خاص آماری تلقی شود (در این حالت، همبستگی بین افت‌وخیزهای چگالی که در نقاط مختلف فضا روی می‌دهند وجود ندارد)، و لازم نیست که به جزئیات گونه‌های مولکولی سیستم وابسته باشد. به علاوه، اگر این افت‌وخیزهای (ناهمبسته) چگالی از بین می‌رفت، فشار نیز ناپدید می‌شد.

چنان‌که بعداً هم در فصل ۸ خواهیم دید، می‌توانیم همبستگی یا تأثیر یک افت‌وخیز واقع در یک لحظه را با آنهایی که در نقاط دیگر زمان واقع می‌شوند بررسی کنیم، و این ملاحظات ما را دربارهٔ فرایند واهلش یا نیل به تعادل مواد از حالت عدم تعادل یا ناپایداری با خبر خواهند کرد. اما پیش از اینکه به تعمق در این موضوع مشخص کردن افت‌وخیزها بپردازیم، بهتر است با بررسی این پرسش آغاز کنیم که منظور از "تعادل" و انرژی‌تیک وابسته به خارج کردن سیستم‌های ماکروسکوپیکی از حالت تعادل چیست. این موضوع، همان مبحث ترمودینامیک است. با آنکه ممکن است بسیاری از خوانندگان این کتاب تا اندازه‌ای با این مبحث آشنا باشند، این نقطه را به دلیل اهمیت بنیادین در مکانیک آماری، به عنوان سرآغاز برمی‌گزینیم. چنان‌که در فصل ۳ بحث خواهیم کرد، کار یا تبادل انرژی برگشت‌پذیر وابسته به افت‌وخیزهای خودبه‌خودی، احتمال رخداد آنها را تعیین می‌کند. در واقع قانون دوم ترمودینامیک، که بسی مشهور است، می‌تواند به صورت این گزاره تعبیر شود که در حالت تعادل، همهٔ افت‌وخیزهای سازگار با انرژی‌تیک یکسان به یک اندازه محتمل‌اند. ولی اکنون، پیش از بحث قانون دوم، لازم است نگاهی به قانون اول و نیز به برخی تعاریف بیندازیم.

۱-۱ قانون اول ترمودینامیک تعادل

قانون اول با انرژی داخلی سروکار دارد. کمیتی که با نماد E نشان می‌دهیم، به عنوان انرژی کل سیستم تعیین می‌شود، و پیروی آن از دو خاصیت به عنوان اصل موضوع تلقی می‌شود. اولاً، انرژی داخلی افزایشی است. یعنی جمع‌شونده است. مثلاً، سیستم مرکب شکل ۱-۱ را در نظر می‌گیریم. منظور از افزایشی بودن انرژی داخلی این است که:

$$E = E_1 + E_2$$



شکل ۱-۱ سیستم مرکب.

به علت این جمع‌پذیری، خواص افزایشی تابعی خطی از ابعاد سیستم‌اند. به عبارت دیگر، اگر ابعاد سیستم را دو برابر کنیم و چیزهای دیگر را ثابت نگه داریم، انرژی سیستم دو برابر خواهد شد. خاصیت اصل موضوعی دوم عبارت است از فرض پایسته بودن انرژی. یعنی، اگر انرژی سیستم تغییر کند، باید در نتیجهٔ اعمال چیزی به آن سیستم باشد — یعنی، بگذاریم انرژی به صورتی به داخل سیستم جاری شود، یا از آن بیرون آید. یکی از راهها، انجام دادن کار مکانیکی است. چه چیز دیگری نگفته مانده است؟ از تجربه عملی می‌دانیم که انرژی یک سیستم می‌تواند با انجام کار روی آن سیستم یا با اجازهٔ ورود جریان گرما به سیستم، تغییر کند. بنابراین، گرما، بنا بر تعریف، عبارت است از

$$dE = \delta Q + \delta W$$

این معادله را معمولاً قانون اول می‌دانند. در این معادله، δW کار دیفرانسیلی انجام یافته (دستکاری قندهای مکانیکی) روی سیستم، و δQ گرمای دیفرانسیلی جاری به سیستم است. عبارت کلی کار به این قرار است

$$\delta W = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$$

که در آن \mathbf{f} "نیروی" اعمال شده و \mathbf{X} نمایندهٔ یک متغیر افزایشی مکانیکی است. یکی از مثالهایی که با آن آشناییم، عبارت است از

$$\delta W = -p_{\text{خارجی}} dV$$

که در آن V حجم یک سیستم حجمی، و $p_{\text{خارجی}}$ فشار خارجی است. مثالی دیگر به این قرار است

$$\delta W = f dL$$

که در آن f تنش اعمال شده به یک کش نواری و L طول آن کش نواری است. به‌طور کلی، تعداد متغیرهای افزایشی مکانیکی بسیار و تغییر آنها مستلزم انجام کار است. نمادگذاری برداری

اختصاری $f \cdot dX$ برای نشان دادن تمام عبارتهای کار مربوطه، $f_1 dX_1 + f_2 dX_2 + \dots$ مورد استفاده قرار گرفته است.

لکن، تعریف گرما تا وقتی که وسیله‌ای برای کنترل کردن آن وضع نکرده‌ایم، واقعاً کامل نیست. دیواره‌های بی‌دررو قیودی‌اند که از گذر گرما به سیستم جلوگیری می‌کنند. به شرطی که یک حالت، مثلاً A ، سیستم از حالت، B ، آن به وسیله یک فرایند مکانیکی قابل دستیابی باشد، در حالی که سیستم به وسیله یک دیواره بی‌دررو احاطه شده است، آنگاه اندازه‌گیری تفاضل انرژی، $E_A - E_B$ ، با تعیین کار مورد نیاز برای گذشتن از مابین این حالتها در یک فرایند بی‌دررو، میسر است.

در این توجیه برای اندازه‌پذیری انرژی، فرض ما بر این است که وسایل تجربی برای مشخص کردن "حالت" یک سیستم وجود دارد.

یکی از نکات مهم دیگر که باید به‌خاطر داشت، این است که کار و گرما اشکالی از انتقال انرژی به‌شمار می‌آیند. وقتی انرژی (\mathcal{Q} یا \mathcal{W}) انتقال پیدا کرد، از انرژی که احتمالاً به طریقی دیگر انتقال یافته است، غیر قابل تمیز است. هر چند که $dE = \mathcal{W} + \mathcal{Q}$ ، و کمیتی چون E وجود دارد، کمیت‌های W و Q وجود ندارند. از این رو، \mathcal{W} و \mathcal{Q} دیفرانسیلهای ناکامل‌اند، و خطوط مورب در \mathcal{W} و \mathcal{Q} برای نشان دادن همین معنی به‌کار می‌روند.

تمرین ۱-۱ چند نمونه آشنا برای دو نوع شارش انرژی (مثلاً دو طریق ذوب یخ - تکان دادن یا قرار دادن در آفتاب) برشمرید.

به‌طور تجربی می‌دانیم که سیستم‌های منزوی به تحول خودبه‌خودی به سوی حالت‌های نهایی ساده‌گرایش دارند. این حالتها را حالت‌های تعادل می‌نامند. منظور از "ساده" این است که از نظر ماکروسکوپی می‌توان آنها را با تعداد اندکی متغیر مشخص کرد. به‌خصوص، حالت تعادل یک سیستم از نظر ماکروسکوپیکی از طریق تعیین E و X به‌طور کامل مشخص می‌شود. برای سیستمی که در آن متغیرهای افزایشی مکانیکی مربوطه، حجم و تعداد مولکولها هستند، متغیرهایی که سیستم را مشخص می‌کنند، عبارت‌اند از

$$E, V, n_1, \dots, n_j, \dots, n_r \leftarrow r \text{ اجزاء}$$

\uparrow
حجم

\uparrow
تعداد مولهای نمونه r

هرگاه میدانی الکتریکی برقرار شود، دوقطبی کل سیستم هم باید به فهرست متغیرهای مربوطه افزوده شود. (در این ضمن، در مورد میدانهای الکتریکی و مغناطیسی، در زمینه تعیین انرژی الکتریکی و انرژی مغناطیسی افزایشی باید دقت به‌خرج داد. می‌توانید منبع ایجاد مشکل را حدس بزنید؟ [راهنمایی: به‌گستره فضایی برهم‌کنش‌های بین دوقطبیها توجه کنید].)

در این میان، در یک تحول کاملاً قیاسی ترمودینامیک ماکروسکوپیکی، باید بین متغیرهای ترکیب n_1, n_2, \dots, n_r و متغیرهای افزایشی مکانیکی، چون حجم، V ، تمایز قایل شد. ما در این کتاب تمایز یاد شده را نادیده گرفته‌ایم زیرا با استفاده از غشاهای نیمه‌تراوا، سلولهای الکتروشیمیایی، یا تعادلهای فازی، آزمایشهایی (واقعی یا ذهنی) می‌توان طرح کرد که در آنها انتقال مولها و عمل مخلوط شدن آنها، با مصرف یا تولید کار روی می‌دهد. از این مشاهده می‌توان برای تأیید این امر بهره گرفت که متغیرهای ترکیبی، نقشی را بازی می‌کنند که از لحاظ ریاضی با متغیرهای افزایشی مکانیکی استاندارد هم‌ارزند. تمرین ۱-۵ را نگاه کنید.

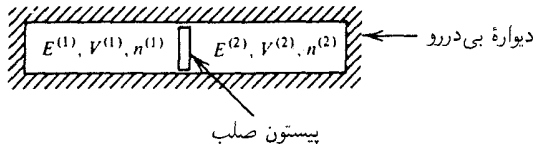
تهیه فهرست کامل متغیرهای مربوطه، گاهی مسئله آزمایشی و تجربی دشواری است. اما این فهرست هر چه باشد، مهمترین جنبه حالت تعادل ماکروسکوپیکی این است که به کمک تعداد بسیار اندکی از متغیرها مشخص می‌شود؛ اندک که می‌گوییم در مقایسه با تعداد بسیار زیاد درجه‌های آزادی مکانیکی است که برای توصیف کلی یک حالت نامتعادل دلخواه یک سیستم ماکروسکوپیکی چند ذره‌ای ضروری‌اند.

در واقع هیچ سیستمی که از لحاظ فیزیکی مهم باشد، دقیقاً متعادل نیست. اما، بسیاری سیستمها در حالت تعادل شبه‌پایدارند، که معمولاً می‌توان به کمک ترمودینامیک تعادل در خصوص آنها مطالعه کرد. به‌طور کلی، هرگاه در حین مشاهده سیستم، به‌نظر برسد که این سیستم از زمان، و از پیشینه‌اش مستقل است، و هیچ شارش انرژی یا ماده‌ای هم در کار نیست، آنگاه این سیستم را می‌توان سیستمی در حال تعادل تلقی کرد، و خواص آن را می‌توان تنها به کمک E, V, n_1, \dots, n_r مشخص کرد. اما، دست آخر، آدمی هرگز مطمئن نیست که مشخص کردن تعادل به‌راستی به نحو صحیحی انجام یافته است یا خیر، و به سازگاری درونی ترمودینامیک تعادل، به عنوان راهنمای صحت این توصیف، متوسل می‌شویم. یکی از ناسازگارهای درونی، نمایانگر رفتار نامتعادل یا نیاز به متغیرهای ماکروسکوپیکی اضافی است، و نه نارسایی و نقصی در ترمودینامیک.

در خصوص این حالت‌های تعادل از ترمودینامیک چه چیزی دستگیرمان می‌شود؟ سیستمی را در حالت تعادل I در نظر بگیرید که با قرار دادن برخی قیدها روی سیستم تشکیل شده است. یکی (یا چند تا) از این قیدها را می‌توان برداشت یا تغییر داد و سیستم در این صورت به حالت نهایی جدید II تحول خواهد یافت. می‌توان تعیین حالت II را وظیفه اساسی ترمودینامیک تلقی کرد.

به‌عنوان مثال، سیستم نمایش‌یافته در شکل ۱-۲ را در نظر بگیرید و تغییرات ممکن زیر را فرض کنید:

۱. پیستون را به حرکت درمی‌آورید.
۲. سوراخهایی در پیستون ایجاد کنید. (احتمالاً فقط نسبت به یکی از انواع تراوا باشد).
۳. دیواره بی‌دررو را بردارید و بگذارید سیستم با پیرامونش گرما مبادله کند.



شکل ۲-۱ یک سیستم توضیحی.

کدام حالت نهایی در نتیجه این تغییرات ایجاد خواهد شد؟ پاسخ به این پرسش، نیازمند یک اصل است. این اصل عبارت است از قانون دوم ترمودینامیک.

در حالی که این انگیزه در بررسی قانون دوم تماماً میکروسکوپیکی است، خود این اصل ارتباط مستقیمی با مسائل میکروسکوپیکی، یا به عبارت دقیقتر، با سرشت افت و خیزها، دارد. استدلال به این قرار است: فرض کنید قیدهایی که برای تشکیل حالت اولیه^۱ به کار رفته‌اند، هم اکنون حذف شده‌اند و واهلش سیستم به حالت II شروع شده است. پس از حذف قیدها، تشخیص قطعی اینکه آیا تشکیل حالت I در نتیجه اعمال قیدها (که اکنون حذف شده‌اند)، یا حاصل یک افت و خیز خودبه‌خودی بوده است ناممکن می‌شود. بنابراین، تحلیل وظیفه‌ای اساسی که در بالا تشریح شد، درباره تبادلات انرژی یا ترمودینامیک افت و خیزهای خودبه‌خودی ما را آگاه خواهد کرد، و خواهیم دید که از این اطلاعات درباره احتمال افت و خیزها و پایداری حالت II مطالبی فراخواهیم گرفت.

پس از این پیشگویی، توجه خود را به اصلی معطوف می‌کنیم که الگوریتم مورد نیاز این تحلیل را فراهم می‌آورد.

۲-۱ قانون دوم

چنان‌که بنا بر ملاحظات خود پی برده‌ایم، قانون دوم با حالت‌های تعادل ارتباط تنگاتنگی دارد، و در واقع نتیجه مستقیم ملازمات مستدل و ساده‌ی مربوط به سرشت حالت‌های تعادل است. این دیدگاه را در فصل ۳ بررسی خواهیم کرد. اما، فعلاً این قانون را به صورت اصل موضوع زیر ارائه می‌کنیم:

یک تابع حالت افزایشی، $S(E, X)$ ، وجود دارد که تابعی یکنوای صعودی از E است، و اگر حالت B به‌طور بی‌دررو از حالت A دست‌یافتنی باشد آنگاه

$$S_B \geq S_A$$

توجه کنید که هرگاه می‌شد به این حالت B از حالت A به‌طور برگشت‌پذیری رسید، آنگاه فرایند $A \rightarrow B$ نیز ممکن بود که به‌طور بی‌دررو انجام گیرد. در آن صورت، این اصل موضوع بر رابطه $S_A \geq S_B$ هم دلالت می‌کند. از این رو، اگر دو حالت A و B به‌طور بی‌دررو و برگشت‌پذیر، قابل دسترسی باشند، $S_A = S_B$. به بیان دیگر، تغییرات $\Delta S = S_B - S_A$ برای یک فرایند

بی دررو برگشت پذیر، صفر است، و در غیر این صورت، ΔS ، برای هر فرایند بی دررو برگشت پذیر طبیعی مثبت است. یعنی

$$\Delta S_{\text{بی دررو}} \geq 0$$

که در آن، تساوی فقط و فقط برای تغییرات برگشت پذیر صادق است. کلمات ”برگشت پذیر“ و ”برگشت ناپذیر“ را باید کمی روشنتر کنیم. فرایند برگشت پذیر، فرایندی است که می تواند با تغییرات بینهایت کوچک در متغیرهای کنترل، دقیقاً برگشت داده شود. به این لحاظ، این فرایند یک فرایند ترمودینامیکی شبه استاتیک است که به طور دلخواه و با آهستگی کافی، به گونه ای که سیستم در هر مرحله در حالت تعادل باشد، انجام می گیرد. به بیان دیگر، فرایند برگشت پذیر در داخل خمینه حالت های تعادل به پیش می رود. از آنجا که این حالتها، به کمک معدودی متغیر به سادگی مشخص می شوند، هر یک از چنین فرایندهایی می تواند با کنترل آن متغیرها برگردد؛ نام ”برگشت پذیر“ هم از همین جاست. از سوی دیگر، فرایندهای طبیعی از طریق حالت های بسیار پیچیده تر عدم تعادل، از آن خمینه خارج می شوند و، به طور کلی، انبوه بزرگی از متغیرها (شاید هم مواضع همه ذرات) را برای مشخص کردن این حالتها ضروری می کنند. بدون کنترل همه این متغیرها (که در موارد کلی محال است)، بسیار نامتحمل خواهد بود که در یک اقدام در برگرداندن چنین فرایندی، بتوان سیستم را در گذر از همان نقاط در فضای حالت، مشاهده کرد. از این رو، فرایند ”برگشت ناپذیر“ است.

تابع افزایشی حالت، $S(E, \mathbf{X})$ ، را آنتروپی می نامند. همان طور که نشان دادیم، تغییرات آنتروپی برای یک فرایند بی دررو برگشت پذیر، صفر است. توجه کنید که آنتروپی، یک تابع حالت نیز هست. به این معنی که برای حالت هایی که با E و \mathbf{X} مشخص شده اند، معین است. چنین حالت هایی، حالت های تعادل ترمودینامیکی هستند. تابع آنتروپی از چند خاصیت مهم دیگر نیز پیروی می کند. برای دستیابی به این خواص، دیفرانسیل تابع را در نظر می گیریم

$$dS = (\partial S / \partial E)_{\mathbf{X}} dE + (\partial S / \partial \mathbf{X})_{E} \cdot d\mathbf{X}$$

که جمله دوم، عبارت است از مختصر جمله $(\partial S / \partial X_1) dX_1 + (\partial S / \partial X_2) dX_2 + \dots$. در فرایندهای برگشت پذیر، همچنین داریم

$$dE = (\delta Q)_{\text{برگشت پذیر}} + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$$

در اینجا، به علت برگشت پذیری، ”نیرو“، \mathbf{f} ، یکی از خواص سیستم به شمار می آید. مثلاً فشارهایی که از بیرون وارد می آیند، خارجی p ، در حالت تعادل با فشار سیستم، p ، یکی اند.

حاصل ترکیب دو معادلهٔ اخیر عبارت است از

$$dS = (\partial S / \partial E)_{\mathbf{X}} (dQ)_{\text{برگشت‌پذیر}} + [(\partial S / \partial \mathbf{X})_E + (\partial S / \partial E)_{\mathbf{X}} \mathbf{f}] \cdot d\mathbf{X}$$

در یک فرایند بی‌دررو که برگشت‌پذیر هم هست، داریم که هم dS و هم برگشت‌پذیر (dQ) صفر است. از آنجا که معادلهٔ اخیر باید در همهٔ فرایندهای برگشت‌پذیر صادق باشد (یعنی همهٔ جابه‌جاییهای مربوط به خمینهٔ حالت‌های تعادل)، باید در فرایندهای برگشت‌پذیر بی‌دررو هم صادق باشد. برای کسب اطمینان از این رفتار، جملهٔ داخل کروشه در معادلهٔ اخیر باید عیناً صفر باشد. پس

$$(\partial S / \partial \mathbf{X})_E = -(\partial S / \partial E)_{\mathbf{X}} \mathbf{f}$$

توجه کنید که جملهٔ کمیتهای دخیل در این معادله، توابع حالت‌اند. بنابراین، تساوی شامل فرایندهای بادرو و نیز بی‌دررو، می‌شود.

فرض لازم این است که S تابعی یکنوا صعودی در E است؛ یعنی، $(\partial S / \partial E)_{\mathbf{X}} > 0$ یا $(\partial E / \partial S)_{\mathbf{X}} \geq 0$. این مشتق اخیر بنابه تعریف، عبارت است از دما، T ، یعنی

$$T \equiv (\partial E / \partial S)_{\mathbf{X}} \geq 0$$

بعدها خواهیم دید که این تعریف، با تصور فیزیکی ما از دما سازگار است. توجه کنید که چون هم E و هم S افزایشی‌اند، دما نافزایشی است. یعنی، T از بزرگی سیستم مستقل است. با ترکیب دو معادلهٔ اخیر، می‌رسیم به

$$(\partial S / \partial \mathbf{X})_E = -\mathbf{f} / T$$

از این رو، چون $dS = (\partial S / \partial E)_{\mathbf{X}} dE + (\partial S / \partial \mathbf{X})_E \cdot d\mathbf{X}$ داریم

$$dS = (1/T) dE - (\mathbf{f}/T) \cdot d\mathbf{X}$$

یا

$$dE = T dS + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$$

بنابراین معادله، انرژی برای حالت تعادل به‌وسیلهٔ S و \mathbf{X} ، مشخص می‌شود

$$E = E(S, \mathbf{X})$$

معادلات داخل مربع مستطیل دراین بخش روابطی بنیادی‌اند که گزارهٔ ریاضی قانون دوم را تشکیل می‌دهند.

تمرین ۲-۱ معادلهٔ حالت یک کش نواری یا به صورت

$$S = L_0 \gamma (\theta E / L_0)^{1/2} - L_0 \gamma \left[\frac{1}{2} \left(\frac{L}{L_0} \right)^2 + \frac{L_0}{L} - \frac{3}{2} \right], \quad L_0 = nl_0$$

است، یا

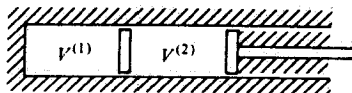
$$S = L_0 \gamma e^{\theta n E / L_0} - L_0 \gamma \left[\frac{1}{2} \left(\frac{L}{L_0} \right)^2 + \frac{L_0}{L} - \frac{3}{2} \right], \quad L_0 = nl_0$$

که در آن γ ، l_0 و θ مقادیر ثابت‌اند، L طول کش نواری است و سایر نمادها معنی معمولی خود را دارند. امکان تحقق کدام یک از این معادلات پذیرفتنی است؟ چرا؟ برای گزینهٔ پذیرفتنی، وابستگی تنش، f ، به T و L/n را نتیجه بگیرید؛ یعنی $f(T, L/n)$ را تعیین کنید. ■

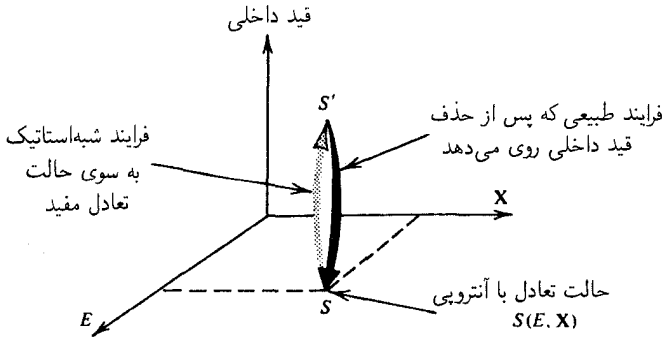
۳-۱ گزارهٔ وردشی قانون دوم

یکی از صورتهای سودمند قانون دوم، که با تبادل انرژی افت و خیزها رابطهٔ بسیار تنگاتنگی دارد، با بررسی فرایندی به دست می‌آید که در آن یک قید داخلی به صورت شبه‌استاتیک، و در ثابت بودن مقادیر E و X اعمال می‌شود.

قیدهای داخلی عبارت از قیدهایی‌اند که با متغیرهای افزایشی جفت می‌شوند، اما مقدار کل آن متغیرهای افزایشی را عوض نمی‌کنند. مثلاً، سیستم نمایش‌یافته در شکل ۳-۱ را در نظر بگیرید، مقدار کل $V = V^{(1)} + V^{(2)}$ با حرکت دادن پیستون سمت راست می‌تواند تغییر کند. اما این فرایند را نمی‌توان با اعمال یک قید داخلی متناظر تلقی کرد. اینک فرض کنید به جای آن، پیستون داخلی را حرکت دهیم. برای تحقق بخشیدن به این امر، باید روی سیستم کار انجام دهیم و در



شکل ۳-۱ سیستم مرکب برای نمایش مفهوم قیدهای داخلی.



شکل ۴-۱ تغییرات آنترپی برای یک فرایند مستقیم تغییر یک قید داخلی است.

این صورت انرژی سیستم تغییر می‌کند؛ اما حجم کل تغییر نخواهد کرد. این فرایند دوم متناظر است با اعمال یک قید داخلی.

با در ذهن داشتن این تعریف، رده فرایندهای نمایش‌یافته در شکل ۴-۱ را بررسی می‌کنیم. در آغاز، آنترپی سیستم عبارت است از $S = S(E, \mathbf{X})$ ، و سیستم در حالت تعادل است. سپس، با اعمال یک قید داخلی، سیستم را به‌طور برگشت‌ناپذیر، به یک تعادل مقید، با همان E و \mathbf{X} ، ولی با آنترپی (قید داخلی) $S' = S(E, \mathbf{X})$ می‌آوریم. حالت‌های واقع بر صفحه $E-\mathbf{X}$ ، خمینه حالت‌های تعادل در غیاب قید داخلی هستند. اعمال قید داخلی، سیستم را از این خمینه خارج می‌کند. برای انجام این عمل، کار لازم است و شرط اینکه انرژی تغییر نمی‌کند، برای فرایند این معنا را می‌دهد که باید یک شارش گرما برقرار باشد.

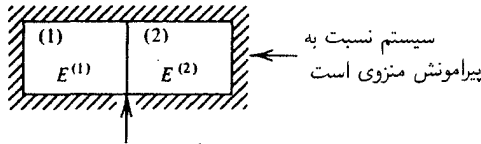
پس از دست‌یافتن و در عین حال حفظ کردن این حالت مقید، سیستم را به‌طور بی‌دررو منزوی خواهیم کرد. اکنون فرض کنید که اگر قید داخلی را ناگهان حذف کنیم، چه اتفاقی روی خواهد داد. سیستم، مطابق شکل ۴-۱، به‌طور طبیعی، در مقادیر ثابت E و \mathbf{X} به حالت اولیه با آنترپی S ، واهلس خواهد یافت. با در نظر گرفتن همین مرحلهٔ اخیر این فرایند چرخه‌ای، بنابر قانون دوم تغییر آنترپی مثبت است، یعنی

$$S - S' > 0$$

یا

$$S(E, \mathbf{X}) > S(E, \mathbf{X}; \text{قید داخلی})$$

به بیان دیگر، حالت تعادل، حالتی است که در آن (قید داخلی) $S(E, \mathbf{X}; \text{بیشینه غیرموضعی})$ (یا فراگیر) خود را دارد.



دیوارهٔ گرماسان، زیرسیستمهای (۱) و (۲) را جدا می‌کند.

شکل ۵-۱ سیستم مرکب توضیحی.

این اصل وردشی، برای حصول بسیاری از نتایج قانون دوم ترمودینامیک روش توانمندی فراهم می‌آورد. این اصل، به وضوح الگوریتمی را تأمین می‌کند که با آن می‌توان مسئله‌ای را که به عنوان وظیفهٔ اساسی ترمودینامیک تعیین کردیم، حل کرد. برای اثبات این مدعا، مثال شکل ۵-۱ را در نظر می‌گیریم و این سؤال را پیش می‌کشیم: فرض کنیم که انرژی کل سیستم در آغاز E است که به دو جزء اولیهٔ $E^{(1)}$ در زیرسیستم ۱ و اولیهٔ $E^{(2)}$ در زیرسیستم ۲ تقسیم شده بود، تقسیم نهایی انرژی به چه صورت است؟ یعنی، وقتی که سیستم به تعادل می‌رسد، مقادیر $E^{(1)}$ و $E^{(2)}$ کدام‌اند؟ پاسخ به این ترتیب است: $E^{(1)}$ و $E^{(2)}$ مقادیری‌اند که $S(E, \mathbf{X}; E^{(1)}, E^{(2)})$ را بیشینه می‌کنند و مقیدند به تساوی $E^{(1)} + E^{(2)} = E$.

اصل بیشینهٔ آنتروپی یک نتیجه به نام اصل کمینهٔ انرژی دارد. برای استنتاج این اصل، سیستم مرکب شکل ۵-۱ را در نظر می‌گیریم، که در آن $E^{(1)}$ و $E^{(2)}$ تقسیم انرژی در حالت تعادل را نشان می‌دهند. اصل بیشینهٔ آنتروپی حکم می‌کند که

$$S(E^{(1)} - \Delta E, \mathbf{X}^{(1)}) + S(E^{(2)} + \Delta E, \mathbf{X}^{(2)}) < S(E^{(1)} + E^{(2)}, \mathbf{X}^{(1)} + \mathbf{X}^{(2)})$$

در اینجا، کمیت ΔE مقدار انرژی است که از سیستم ۱ گرفته و به سیستم ۲ داده شده است. این تقسیم مجدد، آنتروپی را، چنان که نامساوی نشان می‌دهد، کم می‌کند. توجه کنید که در محاسبهٔ آنتروپی سیستم تقسیم‌بندی جدید، از این مفهوم سود جستیم که آنتروپی یک کمیت افزایشی است، به طوری که صرفاً آنتروپیهای دو زیرسیستم مجزا را به همدیگر افزوده‌ایم. حال یادآوری می‌کنیم که S تابعی یکنوا صعودی از E است (یعنی، دما مثبت است). بنابراین آنتروپی وجود دارد که

$$E < E^{(1)} + E^{(2)}$$

به طوری که، هرگاه $\Delta E \neq 0$,

$$S(E^{(1)} - \Delta E, \mathbf{X}^{(1)}) + S(E^{(2)} + \Delta E, \mathbf{X}^{(2)}) = S(E, \mathbf{X}^{(1)} + \mathbf{X}^{(2)})$$

به عبارت دیگر، می‌توان تصور کرد که قیده‌های داخلی را در مقادیر ثابت S و \mathbf{X} ، اعمال کرده‌ایم، و چنین فرایندی، لزوماً انرژی کل سیستم را بالا خواهد برد. یعنی، $E(S, \mathbf{X})$ یک کمینه غیرموضعی متعلق به (قید داخلی) $E(S, \mathbf{X})$ است. این گزاره، همان اصل کمینه انرژی است که به آن اشاره کردیم.

غالب اوقات، اصول فرینه برحسب ورودشهای ریاضی خارج از حالت تعادل، بیان می‌شوند. می‌توان ΔE را برای این ورودشها برحسب سری تیلور نوشت

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(S, \mathbf{X}; \delta Y) - E(S, \mathbf{X}; 0) \\ &= (\delta E)_{S, \mathbf{X}} + (\delta^2 E)_{S, \mathbf{X}} + \dots\end{aligned}$$

که در آن، δY ورودش یا پارش متغیرهای افزایشی داخلی را، ناشی از اعمال یک قید داخلی، نشان می‌دهد، و

$$\begin{aligned}(\delta E)_{S, \mathbf{X}} &= \text{جابه‌جایی بردشی مرتبه اول} \\ &= [(\partial E / \partial Y)_{S, \mathbf{X}}]_{Y=0} \delta Y \\ (\delta^2 E)_{S, \mathbf{X}} &= \text{جابه‌جایی بردشی مرتبه دوم} \\ &= [(\partial^2 E / \partial Y^2)_{S, \mathbf{X}}]_{Y=0} (\delta Y)^2\end{aligned}$$

اصول یادشده در بالا (با این نمادگذاری) عبارت‌اند از

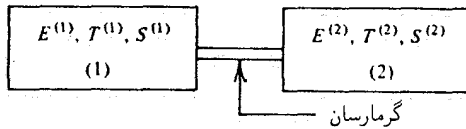
$$(\delta E)_{S, \mathbf{X}} \geq 0$$

به‌ازای هر ورودش کوچک به دور از خمینه حالت‌های تعادل، با $\delta Y = 0$ ، و $(\Delta E)_{E, \mathbf{X}} > 0$ برای همه ورودشهای کوچک، به دور از حالت تعادل پایدار. به همین ترتیب، به‌ازای $(\Delta S)_{E, \mathbf{X}} < 0$ همان شرایط برقرار است.

۱-۴ کاربرد: تعادل گرمایی و دما

یکی از کاربردهای آموزنده صورت بردشی قانون دوم، برای تعادل گرمایی، معیار مربوط به تعادل گرمایی را جا می‌اندازد و ضریب انتگرال‌گیری، T ، را به عنوان خاصیتی که ما به راستی از دما تصور می‌کنیم، مشخص می‌سازد.

سیستم نمایش‌یافته در شکل ۱-۶ را در نظر بگیرید. اکنون این پرسش را مطرح می‌کنیم: برای برقراری تعادل، $T^{(1)}$ و $T^{(2)}$ چگونه با هم ربط پیدا می‌کنند؟ برای رسیدن به جواب فرض کنید



شکل ۶-۱ سیستم گرماسان.

یک تغییر مکان کوچک حول حالت تعادل به وقوع پیوسته است، که ناشی از یک قید داخلی است. قضیهٔ وردشی در نمایش آنتروپی آن عبارت است از

$$(\delta S)_{E, X} \leq 0$$

از آنجا که $E = E^{(1)} + E^{(2)}$ ، در حین تغییر مکان، یک مقدار ثابت است،

$$\delta E^{(1)} = -\delta E^{(2)}$$

به علاوه، نظر به اینکه S افزایشی است

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} \\ &= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \right)_X \delta E^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial E^{(2)}} \right)_X \delta E^{(2)} \\ &= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \delta E^{(1)} \end{aligned}$$

که در تساوی آخری، قرار داده‌ایم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X = 1/T$$

و شرط $\delta E^{(2)} = -\delta E^{(1)}$ هم اعمال شده است. از این رو می‌رسیم به

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \delta E^{(1)} \leq 0$$

به‌ازای همهٔ وردشهای کوچک (مثبت یا منفی)، $\delta E^{(1)}$. تنها راه برآوردن این شرط، در حالت تعادل، عبارت است از

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

به چشم‌اندازی که برای حصول شرط تعادل دماهای یکسان اختیار کرده‌ایم، توجه کنید: فرض می‌کنیم که سیستم در یک حالت تعادل است، و با مختل کردن آن از طریق اعمال یک قید داخلی، در خصوص حالتش آگاهی پیدا می‌کنیم. سپس پاسخ آن اختلال را تحلیل می‌کنیم، و از راه مقایسه با قانون دوم، به نتیجه‌ای می‌رسیم که به حالت تعادل اولیه مربوط است. این نوع شگرد بسیار قدرتمند است و ما از آن بارها سود خواهیم جست. واقعاً هم، این شگرد با سرشت مشاهدات تجربی بستگی نزدیک دارد. بالاخص، اگر یک آزمایش عملی را در نظر بگیریم، که رفتار یک سیستم تعادل را بشود با آن کاوید، این آزمایش کلاً از مشاهدهٔ پاسخ سیستم به یک اختلال اعمال شده ترکیب خواهد شد.

با این شگرد، دقیقاً اثبات کرده‌ایم که بنابر قانون دوم، معیار تعادل گرمایی این است که دو زیرسیستم برهم‌کنشی، دمای یکسان داشته باشند و در روند این اثبات از اصل وردشی آنتروپی‌ای سود جستیم. می‌توانید تحقیق کنید که همان نتیجه از اصل وردشی انرژی به‌دست می‌آید.

تمرین ۱-۳ درستی اثبات بالا را تحقیق کنید. ■

چشم‌انداز خود را تغییر می‌دهیم و می‌خواهیم بدانیم هرگاه سیستم در آغاز در حالت تعادل گرمایی نباشد — یعنی، در آغاز داشته باشیم $T^{(1)} \neq T^{(2)}$ ، چه روی می‌دهد. احتمالاً، در تعادل گرمایی، این دو دما یکی می‌شوند. پرسش این است: این تعادل چگونه برقرار می‌شود؟ برای پاسخ به این پرسش، دوباره از قانون دوم استفاده می‌کنیم. این بار با توجه به این موضوع که گذر به تعادل یک فرایند طبیعی است، به‌طوری که تغییر آنتروپی، ΔS ، مثبت است (یعنی، $dS > T^{-1}dQ$ و dQ برای سیستم کل صفر است). بنابراین

$$\Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} = \Delta S > 0$$

در نتیجه (با این فرض که تفاضلها کوچک‌اند)

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \right)_x \Delta E^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial E^{(2)}} \right)_x \Delta E^{(2)} > 0$$

یا با توجه به $\Delta E^{(1)} = -\Delta E^{(2)}$ و $(\partial S/\partial E)_X = 1/T$

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta E^{(1)} > 0.$$

حال فرض می‌کنیم $T^{(1)} > T^{(2)}$. در این صورت، برای برقرار بودن نامساوی بالا لازم است $\Delta E^{(1)} < 0$ باشد. به همین ترتیب، اگر $T^{(1)} < T^{(2)}$ ، در آن صورت باید $\Delta E^{(1)} > 0$.

بدین ترتیب، ثابت می‌شود که شارش انرژی از جسم گرم به جسم سرد صورت می‌گیرد. بنابراین، به طور خلاصه می‌توان گفت که گرما شکلی از شارش انرژی، ناشی از گرادیان دما، است، و شارش از گرم (دمای بالا) به سرد (دمای پایین) صورت می‌گیرد.

از آنجا که شارش گرما و تغییرات دما ارتباط داخلی و تنگاتنگی با هم دارند، تحقق ارتباط آنها، از طریق وارد کردن ظرفیتهای گرمایی، سودمند خواهد بود. برای یک فرایند شبه‌استاتیک، می‌توانیم به این صورت تعریف کنیم که

$$C = \frac{dQ}{dT} = T \frac{dQ/T}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

البته، در واقع باید جهت روی دادن این تغییرات دیفرانسیلی را مشخص کنیم. تعریفهای قراردادی و عملیاتی عبارت‌اند از

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad \text{و} \quad C_f = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f$$

چون S افزایشی است، C_X و C_f هم افزایشی‌اند.

تمرین ۱-۴ فرض کنید دو قطعه کش نواری در اختیار دارید که هر دو، از معادله حالت مورد مطالعه در تمرین ۱-۲ پیروی می‌کنند. دما، طول در هر مول، و تعداد مولهای قطعه اول به ترتیب عبارت‌اند از: $T^{(1)}$ ، $l^{(1)}$ و $n^{(1)}$. به همین ترتیب، قطعه دوم هم عبارت‌اند از: $T^{(2)}$ ، $l^{(2)}$ و $n^{(2)}$. انرژیها و دماهای نهایی دو کش نواری را (به صورت تابعی از این خواص ترمودینامیکی اولیه) تعیین کنید. طول این نوارها ثابت می‌ماند و در تماس گرمایی با یکدیگر قرار دارند. همرفت گرمایی به پیرامون و شارش جرم را نادیده بگیرید. ■

۱-۵ توابع کمکی و تبدیلات لژاندر

در بخش پیش، با کلیه اصول ضروری برای تحلیل، ترمودینامیک ماکروسکوپیکی همه سیستمها آشنا شدیم. با این همه، سهولت و روانی مطلوب برای انجام این تحلیل، عمدتاً با توسل به مفاهیم و

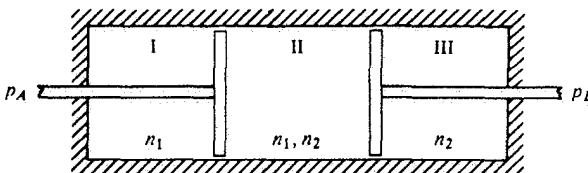
روشهای ریاضی معین تحقق می‌یابد. همچنین، مهارتهایی که در این بخش و در مابقی بخشهای این فصل می‌آموزیم، در اجرای محاسبات مکانیک آماری به توانایی ما به‌طور چشمگیری خواهند افزود.

از اولین روشها از این نوع، می‌توان شگرد تبدیلات لژاندر را نام برد. برای کسب اطمینان از فایده این شگرد، از شکل خاص دیفرانسیل کار برگشت‌پذیر استفاده می‌کنیم که مختص سیستمهای معمولاً مورد مطالعه در شیمی و زیست‌شناسی است. در مورد یاد شده، برای تغییر مکانهای برگشت‌پذیر داریم

$$\mathbf{f} \cdot d\mathbf{X} = -pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

که در آن، p فشار سیستم، V حجم سیستم، n_i تعداد مولهای نوع i (تعداد این نوع مولها r است)، و μ_i پتانسیل شیمیایی نوع i است. پتانسیل شیمیایی به کمک معادلهٔ بالا تعریف می‌شود، و آهنگ تغییرات برگشت‌پذیر انرژی داخلی ناشی از تغییر دادن تعداد مولهای نوع i ، n_i است. در حالی که، تعداد مولهای دیگر، S و V ثابت نگه داشته می‌شود. چنانکه در فصلهای ۲ و ۳ به تأکید نشان خواهیم داد، پتانسیل شیمیایی خاصیت نافزایشی است، که ناظر به تعادل جرمی یا ذره‌ای است، درست مانند دما که ناظر به تعادل گرمایی است. در واقع هم خواهیم دید که گرادینهای پتانسیلهای شیمیایی موجب شارش جرم یا بازاریابی آنها و مولکولها خواهند شد، و فقدان این گرادینها، تعادل جرمی را تأمین خواهد کرد. بازاریابی آنها و مولکولها، فرایندهایی‌اند که در آنها تعادل بین فازهای مختلف ماده، و انواع مختلف شیمیایی برقرار می‌شوند. بنابراین، پتانسیلهای شیمیایی، در بسیاری از بررسیهای ما در طی این کتاب نقشی محوری برعهده خواهند داشت.

تمرین ۱-۵ سیستم تصویر شده در شکل ۱-۷ را در نظر بگیرید. پیستون بین دو زیرسیستم (II, I)، برای نوع ۱ تراواست. اما برای نوع ۲ این‌طور نیست. این پیستون در اثر فشار p_A در جای خود نگه داشته شده است. پیستون دیگر هم که با فشار p_B در جای خود نگه داشته شده است برای نوع ۲ تراواست ولی برای نوع ۱ چنین نیست. توجه کنید که در حالت تعادل، $p_A = p_{II} - p_I$



شکل ۱-۷ یک سیستم مرکب برای نمایش چگونگی وابسته بودن کار به تغییرات تعداد مول.

و همچنین $p_B = p_{II} - p_{III}$. نشان دهید که با وجود قیدهای مناسب (مثلاً، احاطه سیستم با دیواره‌های بی‌دررو)، کار مکانیکی برگشت پذیر که با کنترل فشارهای p_A و p_B روی سیستم انجام می‌شود، عبارت است از کار مکانیکی برگشت پذیری که می‌توانیم آن را با تغییر دادن متغیرهای غلظت در زیرسیستم II، وابسته کنیم. آیا وسایل دیگری که به کارگیری آنها، کار برگشت پذیر را با تعداد مولهای یک سیستم مرتبط کند، به فکرتان می‌رسد؟ ■

با توجه به شکل، به ازای $f \cdot dX$ ، داریم

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

به این ترتیب، $E = E(S, V, n_1, \dots, n_r)$ یک تابع طبیعی از S, V و n_i هاست. در نتیجه، بنابر اصول وردشی $(\Delta E)_{S, V, n} > 0$ و $(\delta E)_{S, V, n} \geq 0$ ، درباره حالت‌های تعادل مشخص شده با S, V و n_i ، آگاهیهای لازم را کسب می‌کنیم. اما اکنون آزمایشگری را در نظر بگیرید که در استفاده از T و V و n برای مشخص کردن حالت تعادل یک سیستم تک مؤلفه‌ای اصرار می‌ورزد. این پرسشها مطرح می‌شوند: آیا این روند مشخص سازی امکان پذیر است؟ و اگر چنین است، تابع ترمودینامیکی مشابه با E که یک تابع طبیعی از T, V, n باشد کدام است؟ جواب مطلوب از بررسی تبدیلهای لژاندر حاصل می‌شود و به قرار زیر است: فرض کنید $f = f(x_1, \dots, x_n)$ ، یک تابع طبیعی از x_1, \dots, x_n است در آن صورت

$$df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i, \quad u_i = (\partial f / \partial x_i)_{x_j}$$

با این فرض که

$$g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i$$

آشکاراست که

$$\begin{aligned} dg &= df - \sum_{i=r+1}^n [u_i dx_i + x_i du_i] \\ &= \sum_{i=1}^r u_i dx_i + \sum_{i=r+1}^n (-x_i) du_i \end{aligned}$$

به این ترتیب، $g = g(x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_n)$ ، یک تابع طبیعی از x_1, \dots, x_r و متغیرهای مزدوج x_{r+1}, \dots, x_n ، یعنی u_n, \dots, u_{r+1} است. تابع g را مبدل لژاندر f می‌گویند. این تابع، وابستگی به x_{r+1}, \dots, x_n را به وابستگی به u_n, \dots, u_{r+1} تبدیل می‌کند. واضح است که این نوع ساختمان مستلزم طرحی برای ارائه یک تابع طبیعی از T, V, n است، زیرا T صرفاً متغیر مزدوج S است. اما برای اینکه طرح یاد شده پاسخ رضایتبخشی به پرسشهای بالا تأمین کند، باید مبدل لژاندر $g(x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_n)$ حاوی اطلاعاتی باشد، نه کمتر از $f(x_1, \dots, x_n)$ و نه بیشتر از آن. این هم‌ارزی، با توجه به اینکه همیشه می‌توان به تابع اصلی $f(x_1, \dots, x_n)$ برگشت، به آسانی برقرار می‌شود. از دید هندسی، این نظر متناظر با این است که با اختلاف یک مقدار ثابت، یک تابع می‌تواند به‌طور هم‌ارز، یا به صورت پوش یک مجموعه خطوط مماس، و یا به کمک مکان هندسی نقاطی که در $f = f(x_1, \dots, x_n)$ صدق می‌کنند، نموده شود.

برای ساختن یک تابع طبیعی از T, V, n و m از تابع $E(S, V, n)$ مقدار $ST = (\text{متغیر مزدوج } S \times S)$ را کم کنیم. بنابراین قرار می‌دهیم

$$A = E - TS = A(T, V, n)$$

که آن را انرژی آزاد هلمهولتز می‌نامند. آشکار است که

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

تبدیل لژاندر، مبادله یک متغیر ترمودینامیکی با مزدوج آن را ممکن می‌سازد. اما مبادله بین جفتهای نامزدوج، برای این طرح ناممکن است. مثلاً، نظر به اینکه (S, V, n) اطلاعات کافی برای مشخص کردن ویژگی یک حالت تعادل فراهم می‌آورند، از این رو (T, V, n) ، (S, p, n) و (T, p, n) نیز، به همین صورت‌اند. اما (p, V, n) یا (S, T, p) از جمله مجموعه متغیرهایی نیستند که بتوانند یک حالت را مشخص کنند. وقتی در خصوص درجه‌های آزادی ترمودینامیکی و قواعد فازی گیبس بحث می‌کنیم، بار دیگر به این نکته اشاره خواهیم کرد.

سایر تبدیلهای ممکن لژاندر، عبارت‌اند از

$$\begin{aligned} G &= E - TS - (-pV) \\ &= E - TS + pV = G(T, p, n) \end{aligned}$$

$$H = E - (-pV) = E + pV$$

$$= H(S, p, n)$$

که آنها را به ترتیب، انرژی آزاد گیبس و آنتالپی می‌گویند. دیفرانسیلهای آنها عبارت‌اند از

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

و

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

تمرین ۶-۱ مبدل‌های لژاندر آنتروپی را که توابعی طبیعی از $(\backslash/T, V, n)$ و $(\backslash/T, V, \mu/T)$ هستند، تشکیل دهید.

اصول وردشی وابسته به توابع کمکی H ، A و G عبارت‌اند از

$$(\Delta H)_{S,p,n} > 0, \quad (\delta H)_{S,p,n} \geq 0$$

$$(\Delta A)_{T,V,n} > 0, \quad (\delta A)_{T,V,n} \geq 0$$

$$(\Delta G)_{T,p,n} > 0, \quad (\delta G)_{T,p,n} \geq 0$$

تمرین ۷-۱ اصول وردشی بالا را به دست آورید.

در فصل ۲، این نمایش‌های گوناگون قانون دوم را به کار خواهیم گرفت، تا شرایطی را به دست آوریم که حالت‌های تعادل پایدار را مشخص می‌کنند

۶-۱ روابط ماکسول

با مجهز بودن به توابع کمکی، می‌توان بین انواع متعددی از اندازه‌گیرهای گوناگون رابطه برقرار کرد. مثلاً کمیت زیر را در نظر بگیرید

به این مضمون که S را به عنوان تابعی از V ، T ، n تلقی می‌کنیم.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n}$$

برای تحلیل این مشتق، دیفرانسیل تابع طبیعی از T ، V و n را در نظر می‌گیریم

$$dA = -SdT - pdV + \mu dn$$

توجه کنید که هرگاه $df = adx + bdy$ ، آنگاه $(\partial b/\partial x)_y = (\partial a/\partial y)_x$. در نتیجه، دیفرانسیل A مستلزم آن است که

$$(\partial S/\partial V)_{T,n} = (\partial p/\partial T)_{V,n}$$

که همان رابطهٔ ماکسول است.

به‌عنوان مثالی دیگر، کمیت $(\partial S/\partial p)_{T,n}$ را در نظر بگیرید، که به موجب آن باید S را تابعی از p ، T ، و n تلقی کنیم. از این رو، نظری به دیفرانسیل G می‌اندازیم

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

یک بار دیگر، با توجه به اینکه هرگاه $adx + bdy$ یک دیفرانسیل کامی باشد، آنگاه $(\partial a/\partial y)_x = (\partial b/\partial x)_y$ ؛ در نتیجه، حاصل دیفرانسیل G هم به صورت

$$(\partial S/\partial p)_{T,n} = -(\partial V/\partial T)_{p,n}$$

درمی‌آید، که رابطهٔ دیگر ماکسول است.

در دو مثال دیگر، این روشها را آشکارتر می‌بینیم که نشان می‌دهند چگونه آزمایشهای گرمایی با اندازه‌گیریهای معادلهٔ حالت ارتباط درونی دارند.

مثال ۱. فرض کنیم

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_{T,n} &= T \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} \right)_{T,n} \\ &= T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} \right)_{V,n} \\ &= T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} \right)_{V,n} \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{V,n} \end{aligned}$$

تمرین ۸-۱ فرمولی مشابه فرمول بالا، برای $(\partial C_p / \partial p)_{T,n}$ به دست آورید.

مثال ۲. فرض کنیم

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n}$$

با تلقی S به عنوان تابعی از V, T, n داریم

$$(dS)_n = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} (dT)_n + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} (dV)_n$$

که منجر می شود به

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,p}$$

از این رو خواهیم داشت

$$\frac{1}{T} C_p = \frac{1}{T} C_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,p}$$

توجه کنید که

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

تمرین ۹-۱ فرمول بالا را به دست آورید. [راهنمایی: با در نظر گرفتن z به عنوان تابعی از x و y ، یعنی، $dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy$ ، شروع کنید]. ■

در نتیجه داریم

$$(\partial p / \partial T)_{V,n} = -(\partial p / \partial V)_{T,n} (\partial V / \partial T)_{p,n}$$

از این رو

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \right]^2$$

که نتیجه‌گیری مشهوری در ارتباط دادن ظرفیتهای گرمایی، به تراکم‌پذیری تکدما و ضریب انبساط گرمایی است.

۷-۱ توابع افزایشی و معادلهٔ گیبس-دوهم

دربارهٔ معنای واژهٔ «افزایشی» قبلاً هم بحث کرده‌ایم. بالاخص، یک خاصیت ماکروسکوپیکی هنگامی افزایشی است که به‌طور خطی تابع ابعاد سیستم باشد. با توجه به این معنا، انرژی داخلی، E ، را که افزایشی است، و چگونگی وابستگی آن به S و \mathbf{X} ، که آنها نیز افزایشی‌اند، در نظر بگیرد. آشکار است که، به‌ازای هر مقدار λ

$$E(\lambda S, \lambda \mathbf{X}) = \lambda E(S, \mathbf{X})$$

از این رو $E(S, \mathbf{X})$ یک تابع همگن مرتبهٔ اول از S و \mathbf{X} است.^۱ ما قضیه‌ای دربارهٔ چنین توابعی استنتاج خواهیم کرد، و سپس آن قضیه را برای دستیابی به معادلهٔ گیبس-دوهم، به‌کار خواهیم گرفت.

ابتدا فرض می‌کنیم $f(x_1, \dots, x_n)$ تابع همگن مرتبهٔ اولی از x_1, \dots, x_n است. اگر $u_i = \lambda x_i$ در آن صورت

$$f(u_1, \dots, u_n) = \lambda f(x_1, \dots, x_n)$$

۱. تابع همگن درجهٔ n ، تابعی است که در مورد آن $f(\lambda x) = \lambda^n f(x)$.

از این معادله، نسبت به λ دیفرانسیل می‌گیریم

$$\left(\frac{\partial f(u_1, \dots, u_n)}{\partial \lambda} \right)_{x_i} = f(x_1, \dots, x_n) \quad (1)$$

اما این را نیز می‌دانیم که

$$df(u_1, \dots, u_n) = \sum_{i=1}^n (\partial f / \partial u_i)_{u_j} du_i$$

در نتیجه داریم

$$\begin{aligned} (\partial f / \partial \lambda)_{x_i} &= \sum_{i=1}^n (\partial f / \partial u_i)_{u_j} (\partial u_i / \partial \lambda)_{x_i} \\ &= \sum_{i=1}^n (\partial f / \partial u_i)_{u_j} x_i \end{aligned} \quad (2)$$

با ترکیب معادله‌های (۱) و (۲)، به‌ازای همهٔ مقادیر λ ، به معادلهٔ زیر می‌رسیم

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n (\partial f / \partial u_i)_{u_j} x_i$$

اکنون قرار می‌دهیم $\lambda = 1$ ، و داریم

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n (\partial f / \partial x_i)_{x_j} x_i$$

این نتیجه را قضیهٔ اویلر برای توابع همگن مرتبهٔ اول می‌گویند.

تمرین ۱-۱۰ قضیه‌ای برای توابع همگن مرتبهٔ n ام به‌دست آورید.

از آنجا که $E = E(S, \mathbf{X})$ یک همگنی مرتبهٔ اول به‌شمار می‌آید، بنابه قضیهٔ اویلر

$$\begin{aligned} E &= (\partial E / \partial S)_{\mathbf{X}} S + (\partial E / \partial \mathbf{X})_S \cdot \mathbf{X} \\ &= TS + \mathbf{f} \cdot \mathbf{X} \end{aligned}$$

اینک، مانند دو بخش قبل، نتایج حاصل را به موضوع اصلی تخصیص می‌دهیم

$$\mathbf{f} \cdot d\mathbf{X} = -pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

در آن صورت

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (۳)$$

یعنی، از $E = E(S, V, n_1, \dots, n_r)$ ، قضیهٔ اولر، داریم

$$E = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

توجه کنید که دیفرانسیل کامل این فرمول عبارت است از

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^r [\mu_i dn_i + n_i d\mu_i] \quad (۴)$$

با مقایسه معادله‌های (۴) و (۳)، می‌رسیم به

$$0 = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i$$

که همان معادلهٔ گیبس-دوهم است.

اکنون قضیهٔ اولر را در مورد توابع همگن مرتبهٔ اول در انرژی آزاد گیبس، به‌کار می‌بندیم

$$\begin{aligned} G &= E - TS + pV \\ &= \left(TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \right) - TS + pV \\ &= \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \end{aligned}$$

به این قرار، برای یک سیستم تک مؤلفه‌ای، μ صرفاً عبارت است از انرژی آزاد گیبس در هر مول، یعنی G/n .

نتیجه $G = \sum_i \mu_i n_i$ عبارت است از حالت خاصی از نتیجه کلی زیر

$$X(T, p, n_1, \dots, n_r) = \sum_{i=1}^r x_i n_i$$

که در آن X ، وقتی T ، p و n_i ها برای مشخص کردن ویژگی حالتها به کار می‌روند، تابعی افزایشی است، و x_i ها عبارت‌اند از X های مولی جزئی

$$x_i = (\partial X / \partial n_i)_{T, p, n_j} = x_i(T, p, n_1, \dots, n_r)$$

اثبات این نتیجه‌گیری که $X = \sum_i x_i n_i$ ، مستقیماً از قضیهٔ اولر حاصل می‌شود، زیرا به‌ازای مقادیر ثابت T و p ، $X(T, p, n_1, \dots, n_r)$ یک تابع همگنی مرتبهٔ اولی از تعداد مولهاست

$$X(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda X(T, p, n_1, \dots, n_r)$$

۸-۱ توابع نافزایشی

این توابع عبارت‌اند از توابع همگن مرتبهٔ صفرمی از متغیرهای افزایشی. مثلاً

$$p = p(S, V, n_1, \dots, n_r) = p(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r)$$

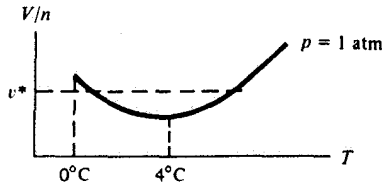
تمرین ۱۱-۱ نشان دهید که هرگاه X و Y افزایشی باشند، آنگاه X/Y و $\partial X / \partial Y$ افزایشی‌اند.

این معادله، به‌ازای همهٔ مقادیر λ صادق است. فرض می‌کنیم $n = n_1 + n_2 + \dots + n_r = n$ که برابر است با تعداد کل مولها. در آن صورت

$$p = p(S/n, V/n, x_1, x_2, \dots, x_r)$$

که در آن $x_i = n_i/n$ کسر مولی نوع i است، اما x_i های مختلف کاملاً مستقل نیستند، زیرا

$$1 = \sum_{i=1}^r x_i$$



شکل ۸-۱ حجم مولی آب در فشار یک اتمسفر.

بدینسان

$$p = p(S/n, V/n, x_1, \dots, x_{r-1}, 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{r-1})$$

که ثابت می‌کند در حالی که $r + 2$ متغیر افزایشی برای تعیین مقدار یکی از خاصیت‌های افزایشی یک سیستم در حال تعادل ضروری‌اند، برای تعیین سایر مقادیر متغیرهای نوافزایشی فقط $r + 1$ متغیر نوافزایشی ضروری است.

کاهش درجه‌های آزادی از $r + 2$ به $r + 1$ ، صرفاً به این معناست که خواص نوافزایشی از ابعاد سیستم مستقل‌اند. از این رو، متغیری که برای نشان دادن این ابعاد، برای خواص افزایشی ضروری است، برای مشخص کردن خواص نوافزایشی مورد نیاز نیست.

با این همه صحبتی که کردیم، معمای ساده‌ای در اینجا می‌ماند، که حل آن تصویر روشن‌گر و مفیدی را به دست می‌دهد: اگر یکی از خواص افزایشی یک سیستم در حال تعادل تک مؤلفه‌ای، می‌تواند به کمک دو خاصیت نوافزایشی دیگر مشخص شود، تصویر رفتار تجربی آب مایع در شکل ۸-۱ را چگونه توجیه می‌کنید؟ با مشخص کردن $(V/n) = v^*$ و $p = 1 \text{ atm}$ ، دما، T ، به طور یکتا تعیین نشده است. پاسخ به این پارادوکس ظاهری به این قرار است که p و V ، متغیرهای مزدوج‌اند، از این رو (p, V, n) ، حالت تعادل را به طور یکتا مشخص نمی‌کنند. اما، (p, T, n) و نیز (v, T, n) یک حالت را مشخص می‌کنند. از این رو، باید بتوانیم یکتایی v را با p و T مربوط کنیم، و (v, T) باید بتواند p را تعیین کند. منحنی تجربی بالا با این انتظار هیچ تناقضی ندارد. این معما، اهمیت استفاده از متغیرهای نامزدوج را در مشخص کردن حالت‌های تعادل روشن می‌کند

تمرین‌های اضافی

۱۲-۱ یک کش نواری به طول L ، تحت تنش f را در نظر بگیرید. برای جابه‌جایی بین حالت‌های تعادل، داریم

$$dE = TdS + fdL + \mu dn$$

که در آن μ پتانسیل شیمیایی کش نواری و n عدد جرمی یا مولی آن است. شبیه معادله گیبس-دوهم را برای کش به دست آورید.

۱۳-۱ معادله حالتی برای یک کش نواری به صورت $E = \theta S^\nu L/n^\nu$ را در نظر بگیرید، که در آن θ مقداری ثابت، L طول کش نواری است، و سایر نمادها معنای معمول خود را دارند. پتانسیل شیمیایی، $\mu(T, L/n)$ را تعیین کنید و نشان دهید که معادله حالت، در معادله شبیه معادله گیبس-دوهم صدق می‌کند.

۱۴-۱ نشان دهید که برای یک سیستم $p - V - n$ تک‌مؤلفه‌ای داریم

$$(\partial\mu/\partial v)_T = v(\partial p/\partial v)_T$$

که در آن v حجم مولی است. [راهنمایی: نشان دهید که $d\mu = -sdT + vdp$ در این عبارت، s آنتروپی مولی است.]

۱۵-۱ برای یک سیستم $p - V - n$ ، مبدل‌های لژاندر آنتروپی را که توابع طبیعی از $(1/T, V, n)$ و $(1/T, V, \mu/T)$ هستند، تشکیل دهید. نشان دهید که برای یک سیستم تک‌مؤلفه‌ای داریم

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\beta, \mu, V} = -\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{\beta, V} \left(\frac{\partial n}{\partial \beta \mu}\right)_{\beta, V} \left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial \beta}\right)_{n, V} + \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{n, V}$$

که در آن $\beta = 1/T$.

۱۶-۱ فرض کنید معادله حالت یک نوع خاص کش نواری، عبارت است از $l = \theta f/T$ که در آن، l طول واحد جرم، f تنش، T دما، و θ مقداری ثابت است. برای این نوع کش نواری $(\partial c_l/\partial l)_T$ را محاسبه کنید، که در آن c_l ظرفیت گرمایی واحد جرم در طول ثابت است.

۱۷-۱ فرض کنید کشی نواری را در یک مخزن گرما به دمای T نگه داشته‌اید و تنش را ناگهان از f به $f + \Delta f$ افزایش می‌دهید. پس از احراز تعادل، آنتروپی کش نواری، $S(T, f + \Delta f, n)$ با مقدار اولیه‌اش، $S(T, f, n)$ ، فرق خواهد کرد. تغییر آنتروپی واحد جرم را برای این فرایند محاسبه کنید؛ با این فرض که کش نواری از معادله حالت ارائه شده در تمرین ۱۶-۱ پیروی می‌کند.

۱۸-۱ تابع همگن تعمیم‌یافته زیر داده شده است

$$f(\lambda^{\theta_1} x_1, \lambda^{\theta_2} x_2, \dots, \lambda^{\theta_n} x_n) = \lambda f(x_1, \dots, x_n)$$

نشان دهید که

$$\begin{aligned} \theta_1 x_1 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2, \dots, x_n} + \dots + \theta_n x_n \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)_{x_1, \dots, x_{n-1}} \\ = f(x_1, \dots, x_n) \end{aligned}$$

این نتیجه‌گیری، یکی از تعمیم‌های قضیهٔ اویلر است که در متن درس در خصوص آن بحث شد و در نظریهٔ گذارهای فاز، در حصول آنچه که معادله‌های "مقیاس‌بندی" حالت برای سیستمها در نزدیکی نقاط بحرانی گفته می‌شوند نقش مهمی بازی می‌کند.

کتابشناسی

هربرت کالن در زمینهٔ آموزش ترمودینامیک از طریق چند اصل موضوع پیشگام بود؛ شالودهٔ آموزش وی بر این پایه متکی است که دانشجویان این اصول پایهٔ میکروسکوپیکی آماری را از قبل می‌دانند بحث ما در این فصل بیشتر تحت تأثیر ویرایش اول کتاب زیر است.

H. B. Callen, *Thermodynamics* (John Wiley, N. Y. 1960).

در بحثهای سنتی ترمودینامیک صحبتی از مولکول در میان نبود و مفهوم دما و قانون دوم تماماً بر اساس مشاهدات ماکروسکوپیکی استوار شد. دو متن که شامل رهیافتهای قدیمی است، در زیر معرفی می‌شوند.

J. G. Kirwood and I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics* (Mc Graw-Hill N. Y., 1960).

J. Beattie and I. Oppenheim, *Thermodynamics* (Elsevier Scientific, N. Y., 1979).

متون پایه همیشه مفیدند. یکی از بهترین متون از این دست عبارت است از:

K. Denbigh, *Principles of Chemical Equilibrium*, 3rd edition (Cambridge University, Cambridge, 1971).

شرایط لازم تعادل و پایداری

در این فصل، معیارهای کلی مشخص‌کننده تعادل و پایداری سیستمهای ماکروسکوپیکی را به دست خواهیم آورد. حصول این معیارها براساس شیوه‌ای استوار است که در فصل ۱ با آن آشنا شدیم. در حالت خاص، نخست فرض می‌کنیم که سیستم تحت مطالعه پایدار و متعادل باشد، و آنگاه تغییرات ترمودینامیکی، یا پاسخهای حاصل از اختلال سیستم خارج از تعادل را بررسی می‌کنیم. اختلالها با اعمال به اصطلاح "قیدهای داخلی" ایجاد می‌شوند. یعنی سیستم از طریق بازپارش متغیرهای افزایشی درون سیستم، از تعادل خارج می‌شود. بنا بر قانون دوم ترمودینامیک، چنین فرایندهایی، به شرط اینکه سیستم در آغاز در یک نقطه تعادل پایدار بوده باشد، منجر به آنتروپی پایتتر یا انرژی (آزاد) بالاتر، می‌شوند. از این رو، با تحلیل علامت تغییرات ترمودینامیکی در این فرایندها، به نامساویهایی سازگار با پایداری و تعادل می‌رسیم. این شرایط را معیارهای تعادل و پایداری می‌گویند.

ابتدا در خصوص معیارهای تعادل بحث می‌کنیم و نشان می‌دهیم که، مثلاً ثابت بودن مقادیر p ، T ، و μ در همه‌جای سیستم هم‌ارزند، تا تضمین شود که آنتروپی، یا انرژیهای ترمودینامیکی نسبت به پارش متغیرهای افزایشی فرینه‌اند، برای تمایز قائل شدن بین بیشینه‌ها یا کمینه‌ها، باید بررسی را ادامه دهیم تا به علامت انحنای فرینه‌ها (اکسترومومها) پی ببریم. در این گام دوم در بررسی مطلب، به معیارهای پایداری می‌رسیم. مثلاً نشان می‌دهیم که برای هر سیستم پایدار $(\partial p / \partial V)_{T,n} \leq 0$ ، $(\partial T / \partial S)_{V,n} \geq 0$ ، و بسیاری نتایج مشابه دیگر. بالاخص، پایداری به

علامت مشتق متغیرهای ناافزایشی نسبت به متغیرهای افزایشی مزدوج بستگی دارد، یا به مفهومی معادل، به علامت مشتق ثانی انرژیهای آزاد نسبت به متغیرهای افزایشی وابسته است. هنگام طرح نظریه مکانیک آماری در فصل ۳، پی خواهیم برد که این معیارها که اکثراً به آنها خواص "تحدب" می‌گویند، می‌توانند اصولی آماری تلقی شوند که مشتقهای ترمودینامیکی را با مقدار افت و خیزهای میانگین مربعی کمیت‌های دینامیکی برابر می‌کنند.

پس از آزمون چند پیامد ترمودینامیکی تعادل و پایداری، این معیارها را در پدیده‌های گذارهای فاز و تعادل‌های فاز به کار می‌بندیم. معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون و ساختمان ماکسول به دست می‌آیند. اینها روابطی ترمودینامیکی اند که، مثلاً، چگونگی تعیین دمای جوش به کمک گرمای نهان و تغییر حجم مولی مربوط به گذار فاز مایع‌گاز را توصیف می‌کنند. در حالی که نتایجی از این دست از ارزش برخوردارند، باید تصدیق کرد که فهم کامل گذارهای فازی، مستلزم یک برخورد مکانیک آماری است. گذارهای فاز، حاصل افت و خیزهای میکروسکوپیکی اند، که تحت اوضاع و احوال معینی، با اثرگذاری دسته‌جمعی، به فراهم آمدن تغییری ماکروسکوپیکی می‌انجامند. توضیح این تشریک مساعی، که یکی از بزرگترین دستاوردهای مکانیک آماری است، در فصل ۵ خواهد آمد.

۲-۱ تعادل چند فازی

برای اقدام به تحلیل ماکروسکوپیکی، یک سیستم چند مؤلفه‌ای (چند فازی) را در نظر می‌گیریم. هر فاز شامل یک زیرسیستم متفاوت است. بازپارش متغیرهای افزایشی می‌تواند با بازآرایی بخشهایی از متغیرهای افزایشی بین فازهای مختلف انجام پذیرد. مثلاً، چون E افزایشی است، انرژی کل عبارت است از

$$E = \sum_{\alpha=1}^{\nu} E^{(\alpha)}$$

که α نمایانگر فاز و ν تعداد کل آن فازهاست. انجام یک بازپارش انرژی متناظر خواهد بود با تغییر دادن مقادیر $E^{(\alpha)}$ ، در عین حال که E کل ثابت نگه داشته می‌شود.

در اینجا باید توجه کنیم که در این فرمول، انرژیهای وابسته به سطوح خارجی (یعنی، فصل مشترک بین فازها و بین سیستم و مرزهای آن) نادیده گرفته می‌شود. چشمپوشی از انرژی سطح در واقع یک تقریب است. اما، در بررسی فازهای حجمی بزرگ (یعنی ماکروسکوپیکی)، به خطای قابل اغماضی می‌انجامد. علت این امر آن است که انرژی یک فاز حجمی با N ، تعداد مولکولهای فاز، متناسب است، در حالی که انرژی سطح با $N^{1/2}$ متناسب است. از این رو، نسبت انرژی سطح به انرژی حجمی $N^{-1/2}$ است که به ازای $N \sim 10^{24}$ ، $N \sim 10^{24}$ ، تعداد مولکولها در یک مول، چشمپوشیدنی است. البته، اوضاع و احوالی پیش می‌آیند که باید به سطح توجه شود، و بحث مربوط به آن در

پایان این فصل خواهد آمد. ما فعلاً توجه خود را به فازهای حجمی معطوف می‌کنیم. در مورد آنتروپی هم، فقط با ننگه داشتن جملات حجمی، می‌نویسیم

$$S = \sum_{\alpha=1}^{\nu} S^{(\alpha)}$$

و به همین ترتیب

$$V = \sum_{\alpha=1}^{\nu} V^{(\alpha)}$$

و

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_i^{(\alpha)}$$

که $n_i^{(\alpha)}$ عبارت است از تعداد مولهای نوع i در فاز α . در این صورت، بنابر تعریف δE به عنوان جابه‌جایی وردشی مرتبه اول E ، داریم

$$\delta E = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[T^{(\alpha)} \delta S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} \delta V^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^r \mu_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)} \right]$$

شرط تعادل عبارت است از

$$(\delta E)_{S, V, n_i} \geq 0$$

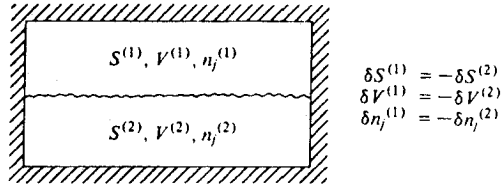
اندیسه‌های پایینی حاکی از آن‌اند که باید فرایندهای بازپارش $S^{(\alpha)}$ ، $V^{(\alpha)}$ و $n_i^{(\alpha)}$ را، ضمن ثابت ننگه داشتن مقادیر کل S ، V و n_i ‌ها، در نظر بگیریم. ثابت بودن مقادیر S ، V و n_i ‌ها مستلزم این است که

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta S^{(\alpha)} = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta V^{(\alpha)} = 0$$

و

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \delta n_i^{(\alpha)} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, r \text{ به‌ازای}$$

باشد.



شکل ۱-۲ یک سیستم دوفازی.

حالت $\nu = 2$ را، که نمودارش در شکل ۱-۲ مشاهده می‌شود، در نظر بگیرید. ثابت بودن مقادیر S, V, n_i متناظر است با

$$\delta S^{(1)} = -\delta S^{(2)}$$

$$\delta V^{(1)} = -\delta V^{(2)}$$

و

$$\delta n_j^{(1)} = -\delta n_j^{(2)}$$

جابه‌جایی مرتبه اول E به‌ازای مقادیر ثابت S, V, n_i عبارت است از

$$\begin{aligned} \circ \leq (\delta E)_{S,V,n_i} &= (T^{(1)} - T^{(2)})\delta S^{(1)} - (p^{(1)} - p^{(2)})\delta V^{(1)} \\ &+ \sum_{i=1}^r (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})\delta n_i^{(1)} \end{aligned}$$

یادآوری: $(\delta E)_{S,V,n_i} \geq 0$ باید به‌ازای همهٔ وردشهای کوچک $\delta S^{(1)}, \delta V^{(1)}, \delta n_i^{(1)}$ صادق باشد. از آنجا که این وردشها جفت نشده‌اند، و می‌توانند یا مثبت باشند و یا منفی، تنها جواب قابل قبول به $(\delta E)_{S,V,n_i} \geq 0$ عبارت است از

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad p^{(1)} = p^{(2)}$$

و

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \quad i = 1, 2, \dots, r$$

که تضمین می‌کند برای جابه‌جاییهای کوچک از تعادل معادلهٔ زیر برقرار است

$$(\delta E)_{S,V,n_i} = 0$$

توجه کنید که اگر افت و خیزها، فقط به یک علامت مقید باشند، در آن صورت شرایط تعادل به جای تساوی، به صورت نامساوی درمی‌آیند. مثلاً، اگر $\delta V^{(1)}$ نمی‌توانست منفی باشد، در این صورت تحلیلی که مطرح کردیم، منجر به الزام $p^{(1)} \leq p^{(2)}$ می‌شد.

اقامه دلیل برای ورودشها یا افت و خیزهای نامقید را می‌توان به سهولت به هر تعداد فاز بسط داد. به این ترتیب، مثلاً، هرگاه همه فازها در حالت تعادل گرمایی باشند

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots$$

هرگاه همه آنها در حالت تعادل مکانیکی باشند

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)} = \dots$$

و هرگاه همه آنها در حالت تعادل جرمی باشند

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots$$

■ **تمرین ۱-۲** برای تحقیق درستی نتایج بالا، بسط را انجام دهید.

همچنین، نتیجه می‌شود که مقادیر T ، p و μ_i ها در سرتاسر یک تک فاز همگن ثابت است.

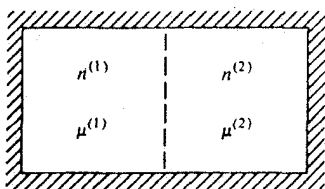
■ **تمرین ۲-۲** این واقعیت را استنتاج کنید.

سرانجام، نشان دادیم که $(\delta E)_{S, V, n_i} \geq 0$ به حصول مجموعه‌ای از معیارها برای تعادل منجر می‌شود. پس، همچنین می‌توان نمایش داد که این معیارها برای تعادل هم شرط لازم اند و هم شرط کافی.

■ **تمرین ۳-۲** این اثبات را انجام دهید.

در اینجا، در معنی و اهمیت پتانسیل‌های شیمیایی، اندکی بیشتر تأمل کنیم. چون تساوی $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ تعادل جرمی را تضمین می‌کند، بررسی این موضوع جالب خواهد بود که یک گرادیان در μ ، چه کنشی ایجاد می‌کند. برای این کار، سیستم مرکب در شکل ۲-۲ را در نظر بگیرید، و فرض کنید سیستم در آغاز با $\mu_{\text{نهایی}}^{(2)} > \mu_{\text{نهایی}}^{(1)}$ فراهم آمده است. هرگاه روی سیستم کل کاری انجام داده نشود، و هیچ شارش گرمایی به داخل سیستم برقرار نباشد، در این صورت برای فرایند تعادل داریم

$$\Delta S > 0$$



شکل ۲-۲ سیستم مرکب.

با این فرض که جابه جاییها از تعادل، کوچک اند،

$$\Delta S = -\frac{\mu^{(1)}}{T} \Delta n^{(1)} - \frac{\mu^{(2)}}{T} \Delta n^{(2)} = -\left(\frac{\mu^{(1)}}{T} - \frac{\mu^{(2)}}{T}\right) \Delta n^{(1)}$$

که $\Delta n^{(1)} = -\Delta n^{(2)}$ تغییرات در تعداد مول در زیرسیستم فرعی (۱) در طی فرایند است. به این ترتیب، چون $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$ پس $\Delta S > 0$ به این معناست که $\Delta n^{(1)} < 0$ یعنی ماده از μ بالا به μ پایین جریان پیدا می کند.

می بینیم که گرادیانهای μ (یا به بیان دقیقتر، گرادیانهای μ/T) به جریان یافتن جرم می انجاماند. از این جهت، $-\nabla(\mu/T)$ عبارت است از نیروی تعمیم یافته. به همین ترتیب، $-\nabla(1/T)$ یک نیروی تعمیم یافته ای است که باعث می شود گرما جریان پیدا کند (بخش ۱-۴). خواص نوافزایشی که گرادیانهای آنها جریان یافتن متغیرهای مزدوج را میسر می کنند، غالباً میدانهای ترمودینامیکی یا میل ترکیبی ترمودینامیکی خوانده می شوند.

به عنوان آخرین نکته مربوط به پتانسیلهای شیمیایی، توجه داشته باشید که فقط بازپارش انواعی از میان فازهای مختلف یا نواحی مختلف فضا در سیستم را منظور کرده ایم. یک امکان دیگر، انجام بازآرایش از طریق واکنشهای شیمیایی است. تحلیل این فرایندها به معیارهای تعادلهای شیمیایی منجر می شود. در حال حاضر، این تحلیل را به عنوان تمرین به خواننده وامی گذاریم، اما در متن کتاب، فصل ۴، هنگامی که به مکانیک آماری تعادلهای شیمیایی فازگازی می پردازیم، این تحلیل را انجام خواهیم داد.

۲-۲ پایداری

شرط لازم برای تعادل پایدار، عبارت است از $(\Delta E)_{S,V,n} > 0$ به ازای تمامی جابه جاییهای خارج از خمینه تعادل حالتها. بنابراین برای جابه جاییهای به اندازه کافی کوچک $(\delta E)_{S,V,n} \geq 0$ اما، در بخش قبل فهمیدیم که برای سیستمهای نامقید (که در آنها، متغیرهای افزایشی داخلی می توانند در هر دو جهت



شکل ۳-۲ سیستم مرکب اختیاری با دو قسمت.

مثبت و منفی نوسان کنند) داریم: $(\delta E)_{S,V,n} = 0$. به این ترتیب، در خود تعادل و نزدیکی آن داریم

$$(\Delta E)_{S,V,n} = (\delta^1 E)_{S,V,n} + (\delta^2 E)_{S,V,n} + \dots$$

نظر به اینکه جمله درجه دوم (جمله دیفرانسیلی مرتبه دوم)، به ازای جابه‌جاییهای کاملاً کوچک شکل غالب پیدا می‌کنند، لذا داریم

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} \geq 0$$

شرایط حاصل از این رابطه را معیارهای پایداری می‌نامند.
هرگاه نامساوی زیر برقرار باشد

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} > 0$$

سیستم، به ازای افت‌وخیزهای کوچکی نسبت به حالت تعادل، پایدار است. یعنی، پس از یک نوسان کوچک، سیستم به حالت تعادل برخواهد گشت. هرگاه تساوی زیر برقرار باشد

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} = 0$$

تعادل نامعین است، و باید وردهای مرتبه بالاتر را امتحان کرد. اگر داشته باشیم

$$(\delta^2 E)_{S,V,n} < 0$$

سیستم پایدار نیست، و کوچکترین افت‌وخیز یا آشفتگی باعث خواهد شد که سیستم به طور ماکروسکوپیکی تغییر کند. (برای تجسم بهتر موضوع، می‌توان این اظهارات را در پرتو شباهت به یک تابع انرژی پتانسیل بررسی کنیم که هم حاوی بیشینه‌هاست و هم شامل کمینه‌ها.)

مثلاً، سیستمی مرکب از دو قسمت را، مطابق شکل ۳-۲، و با افت‌وخیزهایی به شرح زیر، در نظر بگیرید

$$\delta S = 0 = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)}$$

$$\delta V^{(1)} = \delta V^{(2)} = \delta n^{(1)} = \delta n^{(2)} = 0$$

در این صورت

$$\begin{aligned} \delta^2 E &= (\delta^2 E)^{(1)} + (\delta^2 E)^{(2)} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,n}^{(1)} (\delta S^{(1)})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,n}^{(2)} (\delta S^{(2)})^2 \end{aligned}$$

که در آن شاخصهای بالای (۱) و (۲) در مشتقها حاکی از آناند که مشتقها در حالت تعادل باید به ترتیب برای زیرسیستم (۱) و (۲) محاسبه شوند از آنجا که $\delta S^{(1)} = -\delta S^{(2)}$ و

$$(\partial^2 E / \partial S^2)_{V,n} = (\partial T / \partial S)_{V,n} = T / C_v$$

در این صورت داریم

$$\begin{aligned} (\delta^2 E)_{S,V,n} &= \frac{1}{2} (\delta S^{(1)})^2 \left[\frac{T^{(1)}}{C_v^{(1)}} + \frac{T^{(2)}}{C_v^{(2)}} \right] \\ &= \frac{1}{2} (\delta S^{(1)})^2 T [1/C_v^{(1)} + 1/C_v^{(2)}] \end{aligned}$$

که، تساوی دوم از $T^{(1)} = T^{(2)} = T$ در حالت تعادل، نتیجه می‌شود. بنابراین، با بهره‌گیری از $(\delta^2 E)_{S,V,n} \geq 0$ خواهیم دید که

$$T [1/C_v^{(1)} + 1/C_v^{(2)}] \geq 0$$

و یا، چون تقسیم به دو زیرسیستم می‌تواند به دلخواه انجام شود، این نتیجه نیز دلالت می‌کند بر

$$C_v \geq 0 \quad \text{یا} \quad T/C_v \geq 0$$

تمرین ۲-۴ یک نتیجه مشابه برای C_p به دست آورید. در اینجا می‌توان از آنتالپی $H = E + pV$ بهره گرفت.



بدینسان، در هر سیستم پایدار، C_v مثبت خواهد بود. در غیر این صورت، دو پیامد را برای آن فرض می‌کنیم: گیریم دو زیرسیستم (۱) و (۲) در تماس گرمایی باشند، اما نه در تعادل، یعنی $T^{(1)} \neq T^{(2)}$. گرادیان دما، T ، موجب جابه‌جا شدن گرما خواهد شد، و جریان گرما از T زیاد به T کم صورت می‌گیرد. اما اگر $C_v < 0$ ، جهت جریان گرما موجب رشد گرادیان T خواهد شد، و سیستم به تعادل نخواهد رسید. بدینسان، به محتوای فیزیکی معیارهای پایداری می‌رسیم. اگر از این معیارها پیروی شود، فرایند خودبه‌خودی ناشی از انحراف از تعادل، در جهت استقرار مجدد تعادل خواهد بود.

مثلاً، انرژی آزاد هلمهولتز را، به قرار زیر، بررسی می‌کنیم

$$(\Delta A)_{T,V,n} > 0, \quad (\delta A)_{T,V,n} = 0, \quad (\delta^2 A)_{T,V,n} \geq 0$$

باید توجه کرد که بررسی نوسانهای T مجاز نیست، زیرا این قضیه‌های وردشی به آزمایشهایی موکول می‌شوند که در آنها قیده‌های داخلی، متغیرهای افزایشی داخلی را تغییر می‌دهند؛ ضمن اینکه مقدار کل متغیرهای افزایشی ثابت می‌ماند. اما، T نوافزایشی است، و بازپارش یک متغیر نوافزایشی کلاً بی‌معناست.

می‌توان این قضیه‌ها را در مورد وردشهای زیر به‌کار برد

$$\delta V = 0 = \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)}$$

$$\delta n^{(1)} = \delta n^{(2)} = 0$$

که در آنها یک بار دیگر سیستم مرکب از دو زیرسیستم را بررسی می‌کنیم. وردش مرتبه دوم در A ، عبارت است از

$$(\delta^2 A)_{T,V,n} = \frac{1}{2} (\delta V^{(1)})^2 \left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n}^{(1)} + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n}^{(2)} \right]$$

نظر به اینکه

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n}$$

مثبت بودن $(\delta^2 A)_{T,V,n}$ دلالت می‌کند بر اینکه

$$- \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n}^{(1)} + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n}^{(2)} \right] \geq 0$$

و از آنجا که تقسیم به دو زیرتقسیم می‌تواند به دلخواه صورت گیرد

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} \geq 0 \\ K_T \geq 0$$

که در آن

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}$$

تراکم‌پذیری تکدماست. به این ترتیب، هرگاه فشار یک سیستم پایدار به طور تکدما افزایش یابد، حجم آن کاهش خواهد یافت.

تمرین ۵-۲ قضیه مشابهی را برای تراکم‌پذیری بی‌دررو، یعنی رابطه زیر، اثبات کنید.

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,n}$$

تمرین ۶-۲ نشان دهید که، چون $K_T > 0$ ، پایداری حاکی از آن است که $C_p > C_v$.

اینک، به عنوان یک توضیح بیشتر از آنچه که می‌توان از یک تحلیل پایداری آموخت، فرض می‌کنیم $(\delta^2 A)_{T,V,n} = 0$. یعنی وضعیتی را بررسی می‌کنیم که در آن $(\partial p / \partial V)_{T,n} = (\partial p / \partial v)_T = 0$ ، به گونه‌ای که $v = V/n$ ؛ به شرطی که $-\delta V^{(1)} = \delta V^{(2)}$ ، اما $\delta n^{(1)} = \delta n^{(2)} = 0$. در این صورت

$$0 < (\Delta A)_{T,V,n} = (\delta^2 A)_{T,V,n} + (\delta^4 A)_{T,V,n} + \dots$$

از این رو، با منظور کردن جابه‌جاییهای کوچک دلخواه، ملاحظه می‌کنیم که $(\partial p / \partial v)_T = 0$ متضمن عبارت زیر است

$$(\delta^2 A)_{T,V,n} \geq 0$$

به این ترتیب

$$0 \leq (\delta V^{(1)})^2 \left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,n}^{(1)} - \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,n}^{(2)} \right]$$

از آنجا که این معادله باید به ازای همه $\delta V^{(1)}$ ها، چه مثبت و چه منفی، صادق باشد جمله داخل کروه‌ها باید صفر شود. علاوه بر این

$$\left(\frac{\partial^r A}{\partial V^r}\right)_{T,n}^{(1)} = -\left(\frac{\partial^r p}{\partial V^r}\right)_{T,n}^{(1)} = -\left(\frac{\partial^r p}{\partial v^r}\right)_T^{(1)} \left(\frac{1}{n^{(1)}}\right)^r$$

پس

$$\left(\frac{\partial^r p}{\partial v^r}\right)_T^{(1)} \left(\frac{1}{n^{(1)}}\right)^r - \left(\frac{\partial^r p}{\partial v^r}\right)_T^{(r)} \left(\frac{1}{n^{(r)}}\right)^r = 0$$

و از آنجا که تقسیم زیرسیستمها می‌تواند به دلخواه صورت گیرد، ثابت کرده‌ایم که هرگاه $(\partial p / \partial v)_T = 0$ ، آنگاه $(\partial^r p / \partial v^r)_T = 0$.

تمرین ۲-۷ علامت $(\partial^r p / \partial v^r)_T$ را برای سیستمی تعیین کنید که از نظر ترمودینامیکی پایدار و در آن: $(\partial p / \partial v)_T = 0$. تعیین کنید که هرگاه $(\partial^r p / \partial v^r)_T = 0$ ، در مورد $(\partial^r p / \partial v^r)_T$ چه می‌دانیم. ■

اکنون وقت آن است که یک قاعده کلی برای معیارهای تعادل ظاهر شود. هرگاه Φ نمادی برای انرژی داخلی، یا مبدل لژاندر آن که تابع طبیعی از متغیرهای افزایشی X_1, X_2, \dots, X_r و متغیرهای نافزایشی I_{r+1}, \dots, I_n باشد، آنگاه

$$d\Phi = \sum_{i=1}^r I_i dX_i - \sum_{j=r+1}^n X_j dI_j$$

و معیارهای پایداری عبارت‌اند از

$$\Delta \leq \left(\frac{\partial I_i}{\partial X_i}\right)_{X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_n}$$

تمرین ۲-۸ نتیجه بالا را به دست آورید. ■

به این ترتیب، مثلاً، مشتقهای

$$C_p \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} \quad \text{و} \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$$

جملگی باید مثبت (یا صفر) باشند. با این وصف، در قانون دوم (یعنی پایداری)، چیزی درباره علامت

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_l}\right)_{T, V, n_i (\neq l)} \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

گفته نمی‌شود، زیرا اینها مشتق خواص نافزایشی نسبت به متغیرهای مزدوجشان نیستند.

تمرین ۲-۹ آزمایشگری ادعا می‌کند که ماده‌گازی خاصی پیدا کرده که از شرایط زیر پیروی می‌کند

$$(\partial p / \partial v)_T < 0 \quad (1)$$

$$(\partial p / \partial T)_v > 0 \quad (2)$$

$$(\partial \mu / \partial v)_T < 0 \quad (3)$$

$$(\partial T / \partial v)_s > 0 \quad (4)$$

(الف) تعیین کنید پایداری کدام یک از این نامساویها را تضمین می‌کند.

(ب) تعیین کنید کدام زوج نامساوی با یکدیگر ناسازگارند، و علت این ناسازگاریها را نشان دهید. ■

۳-۲ کاربرد قضیه‌های وردشی در تعادل فازها

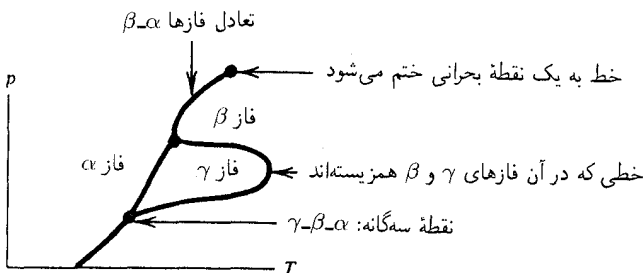
فرض کنید تعداد ν فاز در حالت تعادل همزیستی می‌کنند. به‌ازای مقادیر ثابت T و p شرایط لازم برای تعادل عبارت‌اند از

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, p, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)}) = \mu_i^{(\gamma)}(T, p, x_1^{(\gamma)}, \dots, x_{r-1}^{(\gamma)})$$

به‌ازای، $1 \leq \alpha < \gamma \leq \nu$ و $1 \leq i \leq r$. در اینجا $x_i^{(\alpha)}$ کسر مولی نوع i در فاز α است. این رابطه، اختصارنویسی به جای $r(\nu - 1)$ معادله مستقل است، که تعداد $2 + \nu(r - 1)$ متغیر نافزایشی (T, p) ، و کسرهای مولی برای هر فاز را با یکدیگر جفت می‌کند. بنابراین، درجه‌های آزادی ترمودینامیکی (تعداد متغیرهای ترمودینامیکی نافزایشی مستقل)

$$\begin{aligned} f &= 2 + \nu(r - 1) - r(\nu - 1) \\ &= 2 + r - \nu \end{aligned}$$

است، که به قاعده فازگیس معروف است.



شکل ۴-۲ یک نمودار فاز فرضی.

برای به دست دادن تصویری از این قاعده، یک سیستم تک مؤلفه‌ای را در نظر بگیرید. بدون فازهای همزیست، دو درجه آزادی، p و T ، وجود دارند که جمع مناسبی است. سیستم می‌تواند در هر جایی از صفحه $p-T$ وجود داشته باشد. سه فاز در یک نقطه همزیست هستند، و برای بیش از سه فاز ناممکن است که در یک سیستم تک مؤلفه‌ای همزیستی داشته باشد. بر این اساس، یک نمودار فاز ممکن، در شکل ۴-۲ تصویر شده است. معادله‌هایی که خطوط این تصویر را تعیین می‌کنند، عبارت‌اند از

$$\mu^{(\alpha)}(p, T) = \mu^{(\beta)}(p, T)$$

$$\mu^{(\alpha)}(p, T) = \mu^{(\gamma)}(p, T)$$

و

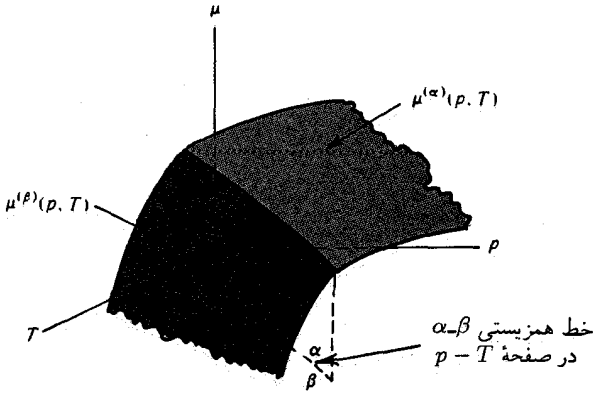
$$\mu^{(\beta)}(p, T) = \mu^{(\gamma)}(p, T)$$

مثلاً محتوای اولین معادله از این معادله‌ها، در شکل ۵-۲ تصویر شده است. بنابر قانون دوم، که به‌ازای مقادیر ثابت p ، T و n ، حالت تعادل پایدار، حالتی است با پایینترین انرژی آزاد (که برای یک سیستم تک مؤلفه‌ای، $n\mu$ است) گیبس است. این شرط تعیین می‌کند که کدام یک از دو سطح خارجی با فاز پایدار در یک سمت خاص خط همزیستی $\alpha-\beta$ متناظر می‌شود.

مطابق این تصویر، یک گذار فاز با فصل مشترک سطوح گیبس وابسته است. تغییر حجم، در حرکت تکدام از یک سطح به سطح دیگر، با تغییر در

$$(\partial\mu/\partial p)_T = v$$

داده می‌شود. تغییر آنتروپی وابسته به گذار فاز، با تغییر در



شکل ۵-۲. سطح پتانسیل شیمیایی برای دو فاز.

$$(\partial\mu/\partial T)_p = -s$$

داده می‌شود.

هرگاه اتصال دو سطح هموار باشد، آنگاه v و s طی تغییر فاز، پیوسته خواهند بود. در این صورت، گذار فازی را مرتبه دوم یا مرتبه بالاتر می‌گویند. گذار مرتبه نخست عبارت است از گذاری که در آن، مثلاً $v(T, p)$ ناپیوسته است. در مورد سیستمی تک مؤلفه‌ای، گذار مرتبه دوم می‌تواند فقط در یک نقطه، نقطه بحرانی، روی دهد در سیستم دو مؤلفه‌ای، می‌توان به خطوط گذارهای فازی مرتبه دوم، به نام خطوط بحرانی، دست یافت.

خط همزیستی $p-T$ ، در معادله‌ای دیفرانسیل صدق می‌کند، که به سهولت از شرایط تعادل، به قرار زیر حاصل می‌شود

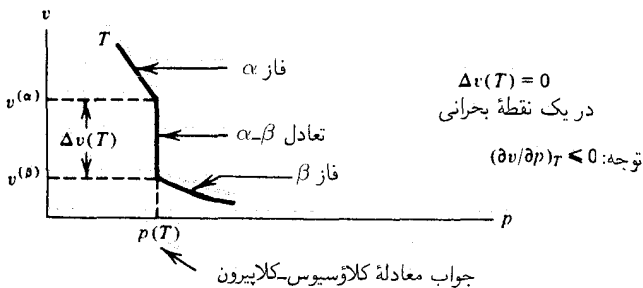
$$\mu^{(\alpha)}(T, p) = \mu^{(\beta)}(T, p)$$

نظر به اینکه $d\mu = -s dT + v dp$

$$-s^{(\alpha)} dT + v^{(\alpha)} dp = -s^{(\beta)} dT + v^{(\beta)} dp$$

و یا

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s(T)}{\Delta v(T)}$$



شکل ۲-۶ یک منحنی تکدما در صفحه $p-v$.

که $\Delta s(T) = s^{(\alpha)}(T, p) - s^{(\beta)}(T, p)$ و $\Delta v(T) = v^{(\alpha)}(T, p) - v^{(\beta)}(T, p)$ ، به ازای آن مقادیر T و p برقرارند که در آنها فازهای α و β ، در حالت تعادل باشند. این معادله را معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون می‌گویند. توجه کنید که عبارت سمت راست معادله، در یک گذار فازی مرتبه دوم، ناخوش تعریف است.

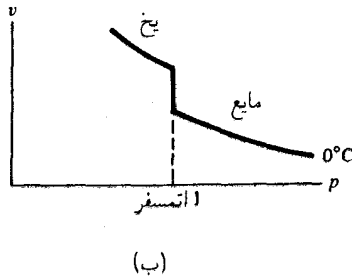
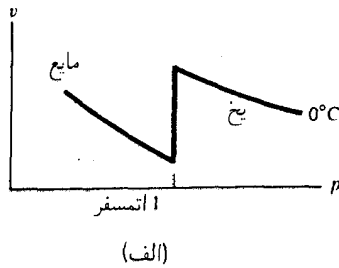
تمرین ۲-۱۰ معادله دیفرانسیل مشابهی را به دست آورید. که خط همزیستی $\alpha-\beta$ را در صفحه $\mu-T$ توصیف می‌کند.

تمرین ۲-۱۱ با استفاده از معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون شیب dp/dT را برای تعادل آب-یخ I تعیین کنید و توضیح دهید که چرا می‌توان روی یخ سرسره بازی کرد. اما روی آرگون جامد نمی‌شود؟

یک طریق دیگر نگرش به تعادلهای فازی، بررسی یک صفحه ترمودینامیکی است که یک محورش میدانی نوافزایشی، و محور دیگر آن، متغیر مزدوج این میدان است. مثلاً، صفحه $p-v$ برای یک سیستم تک‌مولفه‌ای را در نظر بگیرید. در شکل ۲-۶، کمیت $v^{(\alpha)}$ حجم مولی فاز خالص α در حالتی است که این فاز در تعادل با فاز β در دمای T باشد. $v^{(\beta)}$ هم تعریف مشابهی دارد. توجه کنید که وقتی از یک فشار اندکی کمتر از $p(T)$ به فشار اندکی بیشتر از آن، به طور تکدما گذر کنیم، $v(T, p)$ چگونه ناپوسته است (یعنی سیستم دستخوش یک گذار فاز مرتبه اول می‌شود). معادله‌هایی که $v^{(\alpha)}(T)$ و $v^{(\beta)}(T)$ را تعیین می‌کنند، عبارت‌اند از

$$p(T) = p^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}) = p^{(\beta)}(T, v^{(\beta)})$$

$$\mu(T) = \mu^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}) = \mu^{(\beta)}(T, v^{(\beta)})$$



شکل ۷-۲ (الف) و (ب) کدام یک می‌تواند منحنی تک‌دمای آب باشد؟

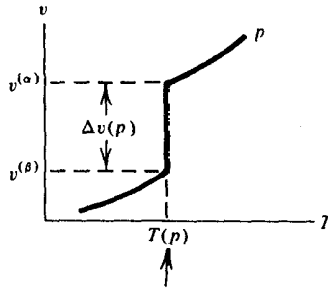
که $\mu^{(\alpha)}(T, v)$ و $p^{(\alpha)}(T, v)$ ، به ترتیب، پتانسیل شیمیایی و فشار، به عنوان تابعی از T و V برای فاز α به شمار می‌آیند.

در اینجا معضلی پیش می‌آید که باید در خصوص آن اندیشید: برای آب در فشار نزدیک به ۱ اتمسفر و دمای 0°C ، فاز جامد یخ I، دارای حجم مولی بزرگتری از مایع است. آیا معنی این حرف آن است که منحنی تک دمای 0°C ، مطابق شکل ۷-۲ (الف) است؟ آیا این رفتار پایداری را مخدوش نمی‌کند؟ شاید شکل ۷-۲ (ب) صحیح است.

تمرین ۱۲-۲ جواب صحیح این معما چیست؟

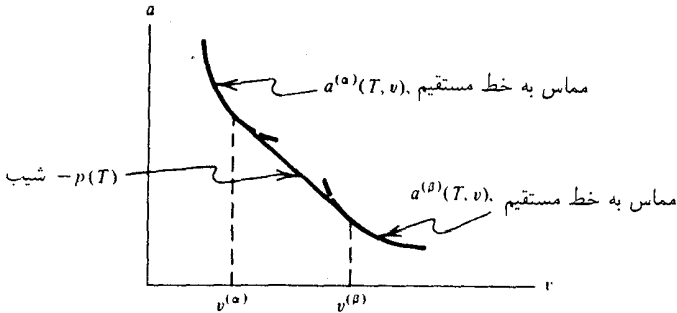
همچنین می‌توانیم یک صفحه $v-T$ ترتیب دهیم. در مورد بسیاری از سیستمها، تصویر حاصل نظیر تصویر شکل ۸-۲ است. بیشتر اوقات این طرز نمایش بسیار آموزنده است، اما گاهی استفاده از آن دشوار می‌شود، چون v و T مزدوج نیستند، و در نتیجه $v(T, p)$ لزوماً یک تابع تک‌نوا T نیست.

تمرین ۱۳-۲* یک دسته منحنی نظیر آنها که در شکل ۸-۲ نمایش یافته‌اند، در صفحه $v-T$ برای آب و یخ I، در نزدیکی 0°C و ۱ اتمسفر فشار رسم کنید.



جواب معادله
کلازیوس-کلابیرون

شکل ۸-۲ منحنی هم فشار در صفحه $v-T$.



شکل ۹-۲ انرژی آزاد هلمهولتز در یک منحنی تکدام.

جواب دو معادله جفتیده فوق برای $v^{(\alpha)}(T)$ و $v^{(\beta)}(T)$ می‌تواند یک توجیه هندسی بیابد، که به آن ترسیم ماکسول می‌گویند به ازای $\alpha = A/n$ نمودار a بر حسب v را در دمای ثابت T در نظر می‌گیریم. اگر یک گذار فاز انجام گیرد، ناحیه‌ای متناظر با فاز خالص α به صورت $a = a^{(\alpha)}$ ، و ناحیه‌ای متناظر با فاز خالص β به صورت $a = a^{(\beta)}$ ، و چیزی مابین آنها، وجود خواهد داشت. منحنی تک‌دما a بر حسب v ، مطابق شکل ۹-۲ خواهد بود. برای اثبات این موضوع که یک خط مماس دوگانه، $a^{(\alpha)}$ را به $a^{(\beta)}$ به ترتیب در حجمهای $v^{(\beta)}$ و $v^{(\alpha)}$ ربط می‌دهد، در نظر بگیرید که

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -p$$

بنابراین، شرط تعادل

$$p(T) = p^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}) = p^{(\beta)}(T, v^{(\beta)})$$

به این امر هم دلالت می‌کند که شیب در $v = v^{(\alpha)}$ با شیب در $v = v^{(\beta)}$ یکی است. در این صورت از معادلهٔ مماس مشترک داریم

$$a(T, v^{(\alpha)}) - a(T, v^{(\beta)}) = -p(T)[v^{(\alpha)}(T) - v^{(\beta)}(T)]$$

یا

$$(a + pv)^{(\alpha)} = (a + pv)^{(\beta)}$$

که شرط تعادل عبارت است از $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$.

بالاخره، چون p ، در هنگام تعادل دو فاز، به کمک T ثابت می‌ماند، خط مماس دوگانه‌ای که بین $v^{(\alpha)}$ و $v^{(\beta)}$ رسم شده است. انرژی آزاد مولی در ناحیهٔ دوفازی ($v^{(\alpha)} < v < v^{(\beta)}$) به‌شمار می‌آید. بدینسان

$$\begin{aligned} \left(\frac{A}{n}\right)_{\text{ناحیه دوفازی}} &= a^{(\alpha)} + \frac{v - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}[a^{(\beta)} - a^{(\alpha)}] \\ &= a^{(\alpha)} \left(\frac{v^{(\beta)} - v}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}\right) + a^{(\beta)} \left(\frac{v - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}\right) \end{aligned}$$

که در آن

$$a^{(\alpha)} = a(T, v^{(\alpha)}(T))$$

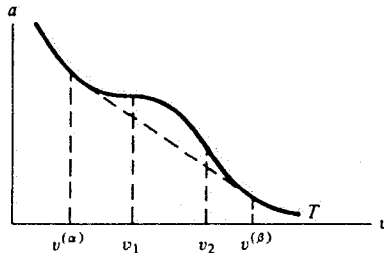
$$a^{(\beta)} = a(T, v^{(\beta)}(T))$$

عبارت‌اند از انرژیهای آزاد مولی دو فاز خالص، در صورتی که با یکدیگر در تعادل باشند.

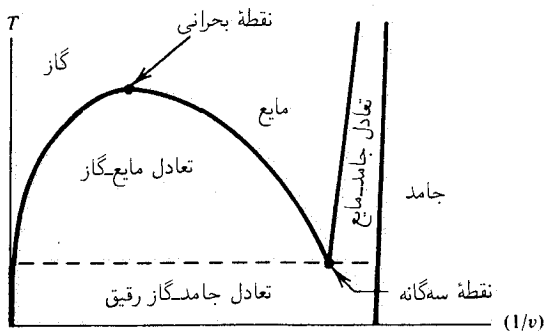
تمرین ۲-۱۴ نمودار مشابهی را برای (A/V) برحسب v^{-1} ، برای تک‌مایی که گذار فاز در آن روی می‌دهد، رسم کنید. ■

برخی نظریه‌های تقریبی ترمودینامیکی، انرژیهای آزادی دارند که نظیر انرژی ترسیم شده در شکل ۲-۱۰ هستند، اما این موضوع نمی‌تواند درست باشد، زیرا در ناحیه $v_1 < v < v_2$ پایداری مخدوش شده است، یعنی، به‌ازای v مابین v_1 و v_2

$$\left(\frac{\partial^2 a}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$$



شکل ۱۰-۲ یک انرژی آزاد هلمهولتز (مولی) مشکوک در یک منحنی تک‌داما.



شکل ۱۱-۲ نمودار فاز برای یک ماده ساده.

در این نظریه‌ها فرض می‌گیرند که ناپایداری از طریق یک گذار فازی که ترسیم ماکسول موضع آن را تعیین می‌کند، (خط چین) بین آنها پل برقرار می‌کند.

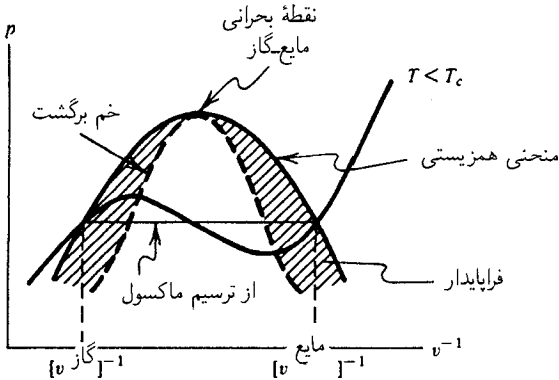
تمرین ۱۵-۲ معادله حالت وان‌دروالس عبارت است از

$$p/RT = \rho / (1 - b\rho) - a\rho^2 / RT$$

که R ، b ، و a مقادیر ثابتی‌اند، و $\rho = n/V$. نشان دهید که پایینتر از یک دمای معین، معادله حالت وان‌دروالس متضمن انرژی آزادی است که به‌ازای چگالیهای مشخصی، ناپایدار است. (تحلیل را به $\rho < b^{-1}$ محدود کنید).

مکان هندسی نقاط متشکل از $v^{(\alpha)}$ و $v^{(\beta)}$ در دماهای مختلف، به‌صورت یک منحنی همزیستی درمی‌آید. مثلاً، در یک شاره ساده تک‌مؤلفه‌ای، مانند آرگون، نمودار فازی نظیر نمودار نمایش‌یافته در شکل ۱۱-۲ است.

تمرین ۱۶-۲* منحنیهای مشابهی را برای آب ترسیم کنید.



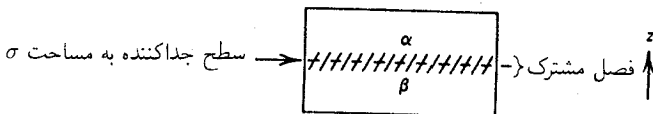
شکل ۱۲-۲ منحنیهای همزیستی و خمهای برگشت.

اگر از یک نظریه تقریبی استفاده شود، که در آن، ناپایداری به یک گذار فاز وابسته است، مکان هندسی نقاط محاط بر ناحیه ناپایدار، خم برگشت نامیده می‌شود. خم برگشت را باید منحنی همزیستی پهباشند. مثلاً از معادله وان دروالس نموداری حاصل می‌شود که شبیه نمودار شکل ۱۲-۲ است.

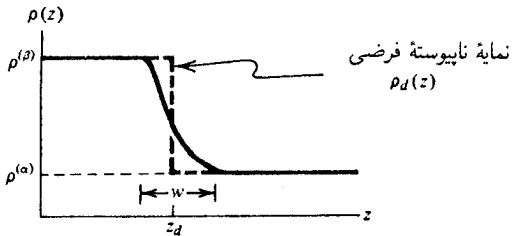
۴-۲ فصل مشترکهای مسطح

هرگاه دو فاز در حالت تعادل باشند، یک سطح یا فصل مشترک، از ماده بین آنها ایجاد می‌شود. اکنون توجه خود را به این فصل مشترک معطوف می‌کنیم (شکل ۱۳-۲ را ببینید).
 نیمرخ چگالی در نزدیکی فصل مشترک را در شکل ۱۴-۲ مشاهده می‌کنید. در این شکل، $\rho(z)$ تعداد مولها (یا مولکولها) در واحد حجم یک نوع خاص، z موضع (دلخواه) سطح جداکننده، و w پهنای فصل مشترک (نوعاً به پهنای قطر چند مولکول) است.
 چون E افزایشی است

$$E = E^{(\alpha)} + E^{(\beta)} + E^{(s)}$$



شکل ۱۳-۲ فصل مشترک فرضی بین دو فاز α و β .



شکل ۱۴-۲ نمایه چگالی.

که در آن، $E^{(s)}$ انرژی فصل مشترک است. این انرژی سطحی باید به مساحت سطح σ بستگی داشته باشد. اگر قرار دهیم

$$\gamma = (\partial E / \partial \sigma)_{S, V, n} \geq 0$$

در آن صورت داریم

$$dE = TdS - pdV + \mu dn + \gamma d\sigma$$

خاصیت γ را کشش سطح می‌نامند. این کمیت، بنابر تعریفش، افزایشی است. کمیت نامبرده باید مثبت هم باشد. در غیر این صورت، حالت‌های انرژی پایستری که مرز فازی را نامنظمتر می‌کنند به دست می‌آیند، و در این صورت بی‌نظمی به افزایش مساحت آن خواهد انجامید. بنابراین، یک کشش سطح منفی، سیستم را به حالتی پایانی خواهد برد که در آن، سطح یاد شده روی سرتاسر سیستم پهن خواهد شد. در آن صورت، مرز بین دو فاز از بین می‌رود، و ”سطحی“ هم وجود نخواهد داشت.

نظر به اینکه فصل مشترک هنگامی به وجود می‌آید که دو فاز در حالت تعادل باشند، قاعده فاز گیبس به این معنا خواهد بود که γ را r متغیر افزایشی تعیین می‌کند که r تعداد مؤلفه‌هاست. به ازای یک مؤلفه، T کافی است. واضح است که E تابع همگن مرتبه اول از S, V, n ، و σ است. بنابراین توجه کنید، در حالی که E از مرتبه N (تعداد کل مولکولها) است، $\gamma\sigma$ از مرتبه $N^{2/3}$ خواهد بود. از این رو، در شرایط عادی، انرژی سطحی، بر کمیت‌های حجمی اثر ناچیزی دارد.

تمرین ۱۷-۲* شاید در این باره فکر کرده‌اند که هرگاه با دو برابر کردن S, V ، و n بخواهیم σ را هم دو برابر کنیم، باید از نظر هندسی، سیستم را به صورت ”لوحه‌ای“ با ضخامت ثابت منظور کنیم. یعنی، انرژی‌های برهم‌کنش سطحی با دیواره‌هایی وجود خواهند داشت که آنها نیز با σ متناسب‌اند. چگونه می‌توان این انرژی‌ها را از $\gamma\sigma$ جدا کرد؟ آیا شیوه‌هایی برای انجام این کار به فکرتان می‌رسد؟ دو روش پیشنهاد می‌شود: (۱) ظروفی را که با بخار خالص، مایع خالص و آمیزه‌ای از این دو پر

شده‌اند، اندازه‌گیری شوند. (۲) ظرفی با شرایط مرزی متناوب به‌کار گرفته شود. روش اخیر عملاً می‌تواند دشوار باشد، اما در دنیایی که شبیه‌سازی کامپیوتری میسر است، این کار هم انجام‌پذیر خواهد بود (فصل ۶ را ببینید). ■

یک فاز فرضی تصور کنید که وقتی متحقق می‌شود که فاز α خواص حجمی خود را درست تا سطح جداکننده ریاضی حفظ کند. برای چنین فازی، داریم

$$dE^{(\alpha)} = TdS^{(\alpha)} - pdV^{(\alpha)} + \mu dn^{(\alpha)}$$

$$E^{(\alpha)} = TS^{(\alpha)} - pV^{(\alpha)} + \mu n^{(\alpha)}$$

به همین ترتیب

$$dE^{(\beta)} = TdS^{(\beta)} - pdV^{(\beta)} + \mu dn^{(\beta)}$$

$$E^{(\beta)} = TS^{(\beta)} - pV^{(\beta)} + \mu n^{(\beta)}$$

البته، $V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} = V$ حجم کل سیستم است. برای هر خاصیت افزایشی، X ، می‌توانیم خاصیت افزایشی مازاد سطح، $X^{(s)}$ ، را به‌صورت زیر تعریف کنیم

$$X^{(s)} = X - X^{(\alpha)} - X^{(\beta)}$$

زیرا، X خوش‌تعریف است، و $X^{(\alpha)}$ و $X^{(\beta)}$ ، به مجرد اینکه موضع سطح جداکننده مشخص شد، برحسب خواص حجمی تعیین می‌شوند. بدیهی است که $V^{(s)} = 0$. اما درباره $n^{(s)}$ چه می‌توان گفت؟ واضح است که

$$n^{(\beta)} = \int_{-\infty}^{z_d} dz \rho_d(z), \quad n^{(\alpha)} = \int_{z_d}^{\infty} dz \rho_d(z)$$

در اینجا $\rho_d(z)$ نیم‌رخ چگالی ناپیوسته فرضی است که در شکل ۲-۱۴ ترسیم شده است؛ به این ترتیب داریم

$$n^{(s)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz [\rho(z) - \rho_d(z)]$$

با ملاحظه منحنی نمایش تغییرات $\rho(z)$ و $\rho_d(z)$ ، می‌بینیم کمیتی چون z_d وجود دارد که با انتخاب آن خواهیم داشت: $n^{(s)} = 0$. این گزینه خاص، سطح جداکننده گیبس نام دارد. یعنی

کمیتی چون z_d که جواب معادلهٔ زیر است

$$n^{(s)}(z_d) = 0$$

موضع سطح گیبس به شمار می‌آید. دیفرانسیل انرژی به‌ازای $E^{(s)}$ عبارت است از

$$\begin{aligned} dE^{(s)} &= dE - dE^{(\alpha)} - dE^{(\beta)} \\ &= TdS^{(s)} + \gamma d\sigma + \mu dn^{(s)} \end{aligned}$$

که در آن یادآور شدیم که $dV = dV^{(\alpha)} + dV^{(\beta)}$. اگر سطح گیبس به موضع z_d اختیار شود

$$dE^{(s)} = TdS^{(s)} + \gamma d\sigma$$

با این انتخاب

$$E^{(s)} = TS^{(s)} + \gamma\sigma$$

به‌طوری‌که

$$\gamma = (E^{(s)} - TS^{(s)})/\sigma$$

به عبارت دیگر، کشش سطحی، عبارت است از انرژی آزاد هلمهولتز سطح بر واحد مساحت، به اعتبار این تعریف، γ نیز نقش ثابت نیرو، در نیروی بازگرداننده‌ای ایفا می‌کند که از رشد مساحت سطح جلوگیری می‌کند [یادآوری: $\gamma d\sigma = (\delta W)$].

در انتخاب سطح گیبس که قبلاً مورد بحث قرار گرفت، جملهٔ $E^{(s)}$ را که به تعداد مولها وابسته است، حذف کردیم. انرژی تیک سطح، حاصل بازپاراش فازهای حجمی است که در صورت تغییر یافتن سطح روی می‌دهد. اما عدم هرگونه وابستگی به تعداد مولها، می‌تواند فقط برای یک نوع تحقق پذیرد. برای دستیابی به عبارتهای انرژی سطح مربوط به یک آمیزه، ابتدا و پیش از آنکه سطح گیبس به‌کار گرفته شود، از عبارت مربوط به $dE^{(s)}$ آغاز می‌کنیم. یعنی

$$dE^{(s)} = TdS^{(s)} + \gamma d\sigma + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i^{(s)}$$

فرض کنیم مؤلفهٔ ۱ حلال باشد و بقیه همه حل شونده، و فرض کنید با انتخاب zd می‌رسیم به $n_1^{(s)} = 0$. پس با این انتخاب سطح گیبس، داریم

$$dE^{(s)} = TdS^{(s)} + \gamma d\sigma + \sum_{i=2}^r \mu_i dn_i^{(s)}$$

به‌ازای $r = 2$ خواهیم داشت

$$dE^{(s)} = TdS^{(s)} + \gamma d\sigma + \mu_2 dn_2^{(s)}$$

که دلالت می‌کند بر

$$E^{(s)} = TS + \gamma\sigma + \mu_2 n_2^{(s)}$$

به‌این ترتیب معادله‌ای شبیه معادلهٔ گیبس-دوهم به‌دست می‌آوریم

$$\sigma d\gamma = -S^{(s)} dT - n_2^{(s)} d\mu_2$$

به‌ازای مقدار ثابت T ، می‌رسیم به

$$\sigma d\gamma = -n_2^{(s)} d\mu_2$$

جواب این معادله را تکدمای جذب گیبس می‌گویند. اگر معادلهٔ بالا را بازاریابی کنیم، داریم

$$\begin{aligned} (n_2^{(s)}/\sigma) &= -(\partial\gamma/\partial\mu_2)_T \\ &= -(\partial\gamma/\partial\rho_2)_T (\partial\rho_2/\partial\mu_2)_T \end{aligned}$$

چون در حالت پایداری، $(\partial\mu_2/\partial\rho_2)_T > 0$ ، بنابراین معادله، کشش سطح، در صورتی که فاز حل‌شونده در سطح ذخیره شود، کاهش می‌یابد.

تمرین ۱۸-۲ مقداری آب در یک کاسه بریزید، و روی سطح آن فلفل بپاشید. یک قطعه صابون را در وسط کاسه با سطح تماس دهید. چه اتفاق می‌افتد؟ صابون را دوباره، و چند بار دیگر با سطح تماس دهید، چه روی می‌دهد و چرا؟ [راهنمایی: به فرمول تکدمای جذب گیبس توجه داشته باشید].



پیش از به پایان بردن بخش مربوط به فصول مشترک و کشش سطح، به چند ملاحظه کیفی نگاهی می‌اندازیم. نخست، دو مایع مخلوط‌نشدنی، مثلاً وضعیت تعادل روغن و آب، را در نظر بگیرید. در میدان گرانشی فاز سنگینتر به ته ظرف می‌رود، و یک فصل مشترک سطح، بین دو مایع تشکیل می‌شود. اگر نیروی گرانش نباشد، می‌توان مجسم کرد که یکی از شاره‌ها، یک قطره کروی از مایع تشکیل می‌دهد که نوع دیگر شاره آن را دربر می‌گیرد. گمان می‌رود که سطح قطره کروی بشود، چون این شکل، مساحت فصل مشترک را کمینه خواهد کرد و بدین ترتیب سهم کشش سطح در انرژی آزاد را نیز کمینه خواهد کرد. هر تغییر شکل سطح، به خمیدگی بیشتر، مساحت بزرگتر، و از این رو انرژی آزاد بالاتر سطح، خواهد انجامید. نیروی بازگرداننده‌ای که با این تغییر شکل مقابله می‌کند، با کشش سطح متناسب است. هرگاه این کشش از بین برود، با تغییر شکلها مقابله نخواهد شد؛ در این صورت فصل مشترک دستخوش نوسانهای غیرقابل مهار می‌شود و قطره آمیب‌گونه تغییر شکل خواهد داد و در نهایت از هم خواهد گسیخت. به عبارت دیگر، دو شاره در هم می‌آمیزند. این نوع رفتار را می‌توان با افزودن یک مؤلفه سوم (معمولاً مادهٔ فعالساز سطحی^۱) به مخلوطی از روغن-آب، که موجب کاهش کشش سطح بین فازهای روغن و آب می‌شود مشاهده کرد.

در برخی موارد، اختلاط فازها به تشکیل اجتماعهای کوچکی چون میسیلها (چند سلولیه‌ها) بستگی دارد. میسیل معمولی، عبارت است از انبوه‌های شامل تقریباً ۱۰۰ مولکول مادهٔ فعالساز سطحی. در اینجا باید تجسم کرد که گروه سر باردار یا قطبی، روی سطحی محاط بر دنباله‌های آب‌گریز و روغن قرار می‌گیرند، و به این صورت از تماس بین روغن و آب جلوگیری می‌کنند. با این وصف، کشش سطح بالنسبه کم است. به طوری که شکل و ریخت این اجتماعها، بدون تردید، افت‌وخیزهای محسوسی دارند. علاوه بر این، اگر سیستمهای کاملاً کوچکی را با ابعادی واقعاً در سطح مولکولی در نظر بگیریم، این افت‌وخیزها تقریباً همیشه بارز و چشمگیرند. مکانیک آماری مبحثی است که سرشت این افت‌وخیزها را توصیف می‌کند، و این موضوع، را در فصول بعدی این کتاب بررسی می‌کنیم.

در فصل ۶ تعادل فازی یک سیستم کوچک را به کمک شبیه‌سازی عددی مونت‌کارلو مطالعه می‌کنیم. نگاهی کوتاه به نتایج آن شبیه‌سازیها، گواهی کافی در اهمیت نوسانها و افت‌وخیزها در فصول مشترک را عیان خواهد کرد. در هر فرمولبندی میکروسکوپیکی دربارهٔ پدیده‌های فصل مشترکی، اهمیت افت‌وخیزها باید با فراست کافی مورد نظر قرار گیرد. در واقع، خواننده هم اکنون باید این پرسش را پیش بکشد که آیا یک فصل مشترک با پهنایی ذاتی، به صورتی که در آغاز این بخش ترسیم شد، اصلاً در یک تراز میکروسکوپیکی خوش تعریف است یا خیر؟ این تکلیفی است بس مهم و شگفت‌انگیز که به فکر کردنش می‌ارزد.

۱. مولکولهای مادهٔ فعالساز سطحی آمفی‌فیل. یعنی، دارای گروه سر باردار یا قطبی (هیدروفیل (آب‌دوست)، و دنبالهٔ (روغن مانند) هیدروفوبیک (آب‌گریز) هستند.

تمرینهای اضافی

۱۹-۲ نشان دهید

$$(K_s/K_T) = C_v/C_p$$

در این عبارت، K_s و K_T به ترتیب تراکم پذیرهای بی دررو و تکدما، و C_p و C_v ظرفیتهای گرمایی در حجم و فشار ثابت اند. ثابت کنید که در هر سیستم پایدار،

$$K_s < K_T$$

۲۰-۲ (الف) به راحتی می توان درستی این معنا را تحقیق کرد که هرگاه یک کش نواری به طور بی دررو کشیده شود، گرم می شود. با این فرض، تعیین کنید در صورتی که یک کش نواری در کشش ثابت سرد شود، انقباض خواهد یافت یا انبساط.

(ب) دو مقدار مساوی گرما، به دو کش نواری یکسان، اما به یکی در کشش ثابت و به دیگری در طول ثابت، جریان می یابد. افزایش دمای کدام یک بیشتر است؟

۲۱-۲ (الف) در بسیاری از سیستمها، دیرانسیل کار وابسته به میدان مغناطیسی به شدت H ، به یکی از این دو صورت است:

$$MdH \quad \text{و یا} \quad HdM$$

که در آن M ، مغناطیدگی خالص در جهت میدان مغناطیسی است. کدام یک از اینها صحیح است؟ برای سیستم پایدار، علامت پذیرفتاریهای تکدما و بی درروی زیر را تعیین کنید

$$\chi_T = (\partial M / \partial H)_{T,n,V}$$

$$\chi_S = (\partial M / \partial H)_{S,n,V}$$

علامت $\chi_T - \chi_S$ را نیز تعیین کنید.

(ب) در اکثر مواد پارامغناطیسی، مغناطیدگی به ازای H ثابت تابعی نزولی از T است. با استفاده از این امر، تعیین کنید که هرگاه یک ماده پارامغناطیسی به طور بی دررو وامغناطیده شود، دمایش چه سرنوشتی پیدامی کند. یعنی، علامت $(\partial T / \partial H)_{S,V,n}$ را معلوم کنید.

۲۲-۲ یک سیستم تک مؤلفه ای را، در حالت تعادل دو فاز α ، β ، در نظر بگیرید. نشان دهید که در صفحه $\mu-T$ ، مکان هندسی نقاطی که این تعادل در آنها اتفاق می افتد، از جواب معادله دیرانسیل

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{S^{(\beta)}v^{(\alpha)} - S^{(\alpha)}v^{(\beta)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}$$

به دست می‌آید، که در آن $s^{(\alpha)}$ و $v^{(\alpha)}$ به ترتیب آنترپی مولی و حجم مولی فاز α در حالتی است که با فاز β در تعادل باشد. چرا $d\mu/dT$ مشتق کامل است و نه جزئی؟ فرض کنید سیستم دارای دو گونه است. تعمیم معادله بالا را در مورد آن به دست آورید. یعنی $(\partial\mu_1/\partial T)_{x_1}$ در تعادل دوفازی را، که در آن x_1 کسر مولی مؤلفه ۱ است، تعیین کنید.

۲۳-۲ می‌دانیم که اگر فنر خاصی را بیشتر از طول معینی بکشیم، می‌برد. قبل از اینکه فنر گسیخته شود (یعنی به ازای تغییر طولهای کوچک)، انرژی آزاد آن، از معادله

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2} kx^2$$

به دست می‌آید، که $A = E - TS$ ، M جرم فنر، و x طول واحد جرم آن است. پس از بریدن فنر (یعنی، به ازای تغییر طولهای بزرگتر)، داریم

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2} h(x - x_0)^2 + c$$

در این معادله‌ها k ، h ، x_0 ، و c از x مستقل‌اند، اما به T بستگی دارند. به علاوه، به ازای همه مقادیر T ، $c > 0$ ، $h > k$ ، و $x_0 > 0$ (الف) معادلات حالت

$$f = \text{تنش} = f(T, x)$$

را برای فنر، به ازای تغییر طولهای کوچک و بزرگ به دست آورید.
(ب) به همین ترتیب، پتانسیل‌های شیمیایی زیر را تعیین کنید

$$\mu = (\partial A / \partial M)_{T, L}$$

که در آن، L طول کل فنر است.
(ج) نشان دهید

$$\mu = \frac{A}{M} - fx$$

(د) نیرویی را پیدا کنید که در دمای معلوم، فنر را می‌برد.
(ه) تغییرات ناپوسته x را وقتی که فنر می‌برد، به دست آورید.

۲۴-۲ یک تجربه‌گر فرضی، معادله حالت فرضی یک ماده را در نزدیکی گذار فاز مایع-جامد اندازه‌گیری می‌کند. پی می‌برد که در یک گستره محدود مقادیر دما و چگالی، فاز مایع را می‌توان به کمک فرمول زیر برای انرژی آزاد (در واحد حجم) هلمهولتز مشخص کرد

$$A^{(l)}/V = \frac{1}{V} a(T) \rho^2$$

که در آن، اندیس بالای "l" نشانگر "مایع"، $\rho = n/V$ چگالی مولی، و $a(T)$ تابعی از دماست

$$a(T) = \alpha/T, \quad \alpha = \text{const.}$$

به همین ترتیب، ملاحظه می‌کند که در فاز جامد

$$A^{(s)}/V = \frac{1}{V} b(T) \rho^3$$

که برای $b(T)$ داریم

$$b(T) = \beta/T, \quad \beta = \text{const.}$$

در یک دمای معلوم، می‌توان فشار مایع را روی یک فشار خاص p_s میزان کرد، به طوری که در آن نقطه، مایع منجمد شود. درست قبل از انجماد، چگالی عبارت است از $\rho^{(l)}$ و پس از آن $\rho^{(s)}$ است.

(الف) $\rho^{(l)}$ و $\rho^{(s)}$ را به صورت تابعی از دما تعیین کنید.

(ب) p_s را به عنوان تابعی از دما به دست آورید.

(ج) تغییرات آنتروپی مولی را طی انجماد، به دست آورید.

(د) با استفاده از معادله کلاؤسیوس-کلایپرون، و نتایج قسمتهای (الف) و (ج)، شیب (dp/dT)

را در انجماد تعیین کنید. آیا نتایجی که حاصل می‌کنید، با آنچه از جواب قسمت (ب) می‌شد پیشگویی کرد، مطابقت دارند؟

۲۵-۲ معادله وان دروالس به صورت زیر است

$$p/RT = \rho/(\lambda - b\rho) - a\rho^2/RT$$

که در آن $\rho = n/V$ و a و b مقادیر ثابت‌اند. نشان دهید که در صفحه T - ρ ناحیه‌ای وجود دارد که در آن، این معادله پایداری را مخدوش می‌کند. مرز این ناحیه را تعیین کنید؛ یعنی خم بازگشت

را پیدا کنید. ثابت کنید که از ترسیم ماکسول، یک منحنی همزیستی مایع-گاز به دست می‌آید، که ناحیه پایداری را خواهد پوشاند.

۲-۲۶ هرگاه یک ماده خاص تک مؤلفه‌ای، در فاز α باشد، از معادله حالت زیر پیروی می‌کند

$$\beta p = a + b\beta\mu$$

که در آن $\beta = 1/T$ و a و b توابع مثبتی از β هستند. وقتی این ماده در فاز γ باشد داریم

$$\beta p = c + d(\beta\mu)^2$$

که در آن c و d توابع مثبتی از β هستند و $a > b$ و $c < a$ مطلوب است تغییرات چگالی، که هنگام دچار شدن ماده به یک گذار فاز از فاز α به فاز γ ، روی می‌دهد. فشاری که در آن این گذار فاز رخ می‌دهد، چیست؟

کتابشناسی

بررسیهای تعادل و معیارهای پایداری در حدود آنهايي که در این فصل توضیح داده شده‌اند در منابع زیر یافت می‌شوند:

J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics* (Mc Graw-Hill, N. Y., 1960).

J. Beattie and I. Oppenheim, *Thermodynamics* (Elsevier Scientific, N. Y., 1979).

بررسی ترمودینامیکی تعادل فاز، فصل مشترک و کشش سطحی در کتابهای بسیاری یافت می‌شود. در متنهای زیر به بحثهای مفید و خلاصه‌ای برخورد خواهید خورد.

T. L. Hill, *Thermodynamics for Chemists and Biologists* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1968).

E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics, 3rd ed, part 1* (pergamon, N. Y., 1980).

کتاب اخیر تجدیدنظر شده کتاب زیر است.

L. D. Landau and E. M. Lifshitz classic, *Statistical Physics* (Pergamon, N. Y., 1958).

تک نگاشت مخصوص پدیده‌های فصل مشترکی سیالها در متن زیر آمده است.

J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford University Press, Oxford, 1982)

کشش سطحی سازوکار بسیاری از پدیده‌های مهم و جالب است. مقاله‌های زیر، توصیف ساده‌ای است از بعضی پدیده‌هایی که ناشی از مخلوط شدن آب و روغن‌اند (اثر آب‌گریزی).

J. Walker, *Scientific American* **249**, 164 (1982); and F. Sebba in *Colloidal Dispersions and Micellar Behavior* (ACS Symposium Series No. 9, 1975).

مکانیک آماری

اکنون توجه خود را به شالوده مولکولی ترمودینامیک معطوف می‌کنیم، یا به عبارت کلی‌تر، جویای پاسخی برای این پرسش می‌شویم: اگر ذراتی (اتمها، مولکولها، یا الکترونها و هسته‌ها) از برخی قوانین میکروسکوپیکی با برهم‌کنشهای بین ذره‌ای خاص، پیروی کنند، خواص قابل مشاهده سیستمی که حاوی تعداد بسیار زیادی از این‌گونه ذرات باشد، کدام است؟ یعنی می‌خواهیم ارتباط بین دینامیک میکروسکوپیکی یا افت‌وخیزها (چنان‌که معادله شرو دینگر، یا قوانین حرکت نیوتون بر آنها ناظرند) و خواص قابل مشاهده یک سیستم بزرگ (نظیر ظرفیت گرمایی، یا معادله حالت) را مورد بحث قرار دهیم.

تکلیف حل معادلات حرکت برای یک سیستم چند جسمی (بگویم N جسمی، که N تعداد ذرات آن و در حدود 10^{23} باشد) چنان غامض و دشوار است، که حتی برای کامپیوترهای بسیار پیشرفته هم نامیسر جلوه می‌کند. (هر چند که دانشمندان، برای پیگیری حرکت هزاران ذره برای مدت زمان کافی که طی آن شبیه‌سازی گازهای چگالیده برای مدتهایی از مرتبه 10^{-10} یا 10^{-9} ثانیه مقدور باشد، از کامپیوتر بهره می‌گیرند). نخست ممکن است به این فکر بیفتید که با افزایش تعداد ذرات، باید پیچیدگی و ابهام خواص یک سیستم مکانیکی به‌طور چشمگیری افزایش یابد و هیچکس قادر نخواهد بود گونه‌ای انتظام در رفتار یک جسم ماکروسکوپیکی پیدا کند. اما بنابر قوانین ترمودینامیک، سیستمهای بزرگ در معنای خاصی کاملاً منظم‌اند. یکی از نمونه‌های این نظم

به این ترتیب است که در تعادل ترمودینامیکی می‌توان مشاهدات یک سیستم ماکروسکوپیکی را فقط با تعداد انگشت‌شماری متغیر مشخص کرد. تلقی ما به این صورت خواهد بود که این ترتیبهای متمایز، پیامدهای قوانین آماری ناظر بر رفتار سیستمهای متشکل از تعداد بسیار زیادی ذره‌اند. در قالب این طرز تلقی، از نیاز ارزیابی مستقیم دینامیک دقیق N ذره‌ای، اجتناب خواهیم کرد، و فرض می‌کنیم که آمار احتمالی، توصیف درست آنچه را که طی یک اندازه‌گیری ماکروسکوپیکی دریافت می‌کنیم، فراهم می‌آورد.

در این ملاحظات، واژه "اندازه‌گیری" اهمیت خاصی دارد. مثلاً، اگر فرض کنیم که تحول زمانی یک ذره خاص در یک سیستم چند جسمی را مشاهده کرده‌ایم، انرژی آن، تکانه‌اش، و موضع آن جملگی دارای افت‌وخیزی وسیع‌اند، و رفتار دقیق هر یک از این خواص کمی، با اعمال جزئی‌ترین اختلال، دستخوش تغییرات شدیدی می‌شوند. یک اندازه‌گیری تکرارپذیر کمیات و خواصی چنین آشوبناک، قابل تصور نیست. زیرا، حتی خود عمل مشاهده هم با ایجاد اختلال همراه است. گذشته از این، برای بازسازی تحول زمانی دقیق یک سیستم چند جسمی، باید در یک زمان اولیه معین، عددی ماکروسکوپی ($\sim 10^{23}$) متغیر را به سیستم تخصیص داد. این متغیرها عبارت‌اند از مختصات و تکانه‌های اولیه همه ذرات؛ اگر این کمیتها کلاسیکی باشند، و یا اگر کوانتومی باشند، فهرستی به همین اندازه پرزحمت از اعداد گوناگون به‌شمار خواهند آمد. هرگاه یکی از این 10^{23} متغیر از فهرست حذف شود، تحول زمانی سیستم، دیگر از ویژگی یک استنتاج جبری برخوردار نخواهد بود، و مشاهده‌ای که بستگی به تحول زمانی دقیق داشت قابل بازسازی نیست و ارزش استقرایی هم ندارد. مهار کردن 10^{23} متغیر از توانایی ما بسی فراتر است. در نتیجه، توجه خود را به خواص کمی ساده‌تری معطوف می‌کنیم؛ خواصی که متغیرهای اندکی بر آنها تأثیر می‌گذارند. در برخی از شاخه‌های علوم فیزیکی و زیست‌شناسی، ممکن است تشخیص و تعیین این متغیرها آسان نباشد. اما از نقطه نظر فلسفی، دانشمندان برای اکثر مشاهداتشان چنان رهیافتی می‌جویند، که با یک چشم هم در پی کشف کمترین تعداد متغیرهایی باشند که قابلیت بازسازی پدیده‌ها را تضمین می‌کند.

استفاده از علم آمار برای پدیده‌های قابل بازسازی در حکم این نیست که توصیف حاصل کلاً غیر جبری یا ابهام‌آمیز باشد. بلکه، برعکس، قادر به این پیشگویی خواهیم بود که مقادیر قابل مشاهده بسیاری از کمیات فیزیکی عملاً ثابت می‌مانند، و با مقادیر میانگینشان برابرند و خیلی به ندرت اتفاق می‌افتد که انحرافهای قابل آشکارسازی از خود بروز دهند. (مثلاً هرگاه حجم کوچکی از یک گاز، حاوی مثلاً فقط 10^6 مول گاز را منزوی کنیم، در این صورت انحراف نسبی متوسط در انرژی این مقدار از مقدار میانگین آن، در حدود 10^{-11} است. احتمال یافتن یک انحراف نسبی، در حدود 10^{-6} ، در یک بار اندازه‌گیری، در حدود $10^{-2} \times 10^{10}$ است). به عنوان یک قاعده سرانگشتی: هرگاه یک کمیت مشاهده‌پذیر از یک سیستم چند ذره‌ای را بتوانیم با تعداد اندکی از خواص ماکروسکوپیکی دیگر مشخص کنیم، فرض می‌گیریم که کمیت مشاهده‌پذیر می‌تواند

به کمک مکانیک آماری توصیف شود. به این دلیل، غالباً مکانیک آماری را در مورد کمیات ترمودینامیک تعادلی، به کار می‌بریم.

۳-۱ روش آماری و هنگردها

هر چند که این امر عملاً ناممکن است، فرض کنیم که می‌توانستیم یک سیستم چند جسمی را در یک حالت خاص میکروسکوپیکی مشاهده کنیم. مشخص کردن این سیستم تعداد فوق‌العاده زیادی متغیر را اقتضا می‌کرد. مثلاً، فرض کنید سیستم، کوانتومی بود و از معادله شرودینگر پیروی می‌کرد

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \mathcal{H} |\psi\rangle$$

در اینجا، مثل همیشه $2\pi\hbar$ ثابت پلانک، \mathcal{H} هامیلتونی، که روی بردار $|\psi\rangle$ عمل می‌کند، و t زمان است. برای مشخص کردن حالت $|\psi\rangle$ در یک زمان خاص، به تعدادی متغیر از مرتبه بزرگی N ، یعنی تعداد ذرات سیستم، نیاز داریم. مثلاً این جوابهای مانا

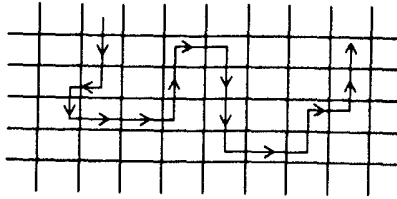
$$\mathcal{H} |\psi_\nu\rangle = E_\nu |\psi_\nu\rangle$$

و برخی سیستمهای کوانتوم مکانیکی ساده و آشنا، چون اتم هیدروژن، یا ذرات بدون برهم‌کنش در جعبه، را در نظر می‌گیریم. در این صورت اندیس پایین ν مجموعه $D \cdot N$ اعداد کوانتومی است، که در آن D تعداد ابعاد است.

به مجرد اینکه بشود حالت اولیه را، در صورت امکان، مشخص کرد، در همه زمانهای آینده، این حالت به کمک انتگرالگیری زمانی معادله شرودینگر، معین می‌شود. حکم مشابهی که در مورد سیستمهای کلاسیکی ناظر بر نقاط واقع در فضای فاز به این قرار است:

$$(r^N, p^N) \equiv (r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, \dots, p_N)$$

که r_i و p_i به ترتیب عبارت‌اند از مختصات و تکانه‌های مزدوج برای ذره i . نقاط واقع در فضای فاز، حالت مکانیکی (یعنی میکروسکوپیکی) سیستم کلاسیکی را کاملاً مشخص می‌کنند، و شارش در این فضا، از طریق انتگرالگیری زمانی معادله حرکت نیوتون، $F = ma$ ، معین می‌شود، و نقطه فضای فاز اولیه، شرایط اولیه آن به شمار می‌آید.



شکل ۱-۳ مسیر در فضای حالت. هر جعبه نمایانگر یک حالت متفاوت است.

تمرین ۱-۳ معادلات دیفرانسیل متناظر با قوانین نیوتون را بنویسید که انرژی پتانسیل کل به صورت تابع $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ باشد. ■

حال سعی کنید دربارهٔ این تحول زمانی، یعنی مسیر، یک سیستم چند جسمی فکر کنید. مطابق شکل ۱-۳، می‌توانیم این تحول را به صورت خطی در "فضای حالت" ترسیم کنیم (فضای فاز در حالت کلاسیکی، یا فضای هیلبرت در حالت کوانتومی، که این خط در فضای اخیر توسط همه بردارهای حالت $|\psi\rangle$ پدید می‌آید. در آماده‌سازی سیستم برای این مسیر، تعداد مشخص کوچکی از متغیرها کنترل می‌شوند. مثلاً، می‌توانیم مقدار انرژی کل، E ، تعداد کل ذرات، N ، و حجم، V ، را ثابت نگه داریم. این قیدها باعث می‌شوند مسیر روی یک "سطح" فضای حالت — هر چند که تعداد ابعاد این سطح هنوز هم فوق‌العاده زیاد است — حرکت کند.

یکی از مفاهیم اساسی در مکانیک آماری به این قرار است که اگر به اندازهٔ کافی صبر کنیم، سیستم نهایتاً از میان (یا به نحو دلخواهی در نزدیکی) همهٔ حالت‌های میکروسکوپی سازگار با قیدهایی که برای کنترل سیستم اعمال کرده‌ایم، شارش خواهد کرد. فرض می‌کنیم چنین باشد، و نیز فرض می‌کنیم، در حالی که تعداد زیادی، \mathcal{N} ، اندازه‌گیری جداگانه روی سیستم انجام می‌دهیم، سیستم هم بدون وقفه و به‌طور ثابت از میان فضای حالت عبور می‌کند. مقدار قابل مشاهدهٔ حاصل از این اندازه‌گیریها برای یک کمیت خاص G عبارت است از

$$G_{\text{مشاهده شده}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{a=1}^{\mathcal{N}} G_a$$

که G_a مقدار در خلال a امین اندازه‌گیری با طول زمان بسیار کوتاه است؛ این زمان چندان کوتاه است که سیستم طی a امین اندازه‌گیری، عملاً بتواند فقط در یک حالت میکروسکوپی تلقی شود. در آن صورت می‌توانیم مجموع بالا را به صورت زیر جدا کنیم

$$G_{\text{مشاهده شده}} = \sum_{\nu} \left[\frac{1}{\mathcal{N}} \left(\begin{array}{l} \text{تعداد دفعاتی که حالت } \nu \text{ در } \mathcal{N} \\ \text{مشاهده می‌شود} \end{array} \right) \right] G_{\nu}$$

که $G_\nu = \langle \nu | G | \nu \rangle$ مقدار چشمداشتی برای G است، وقتی که سیستم در حالت ν باشد. جمله داخل کروشه، عبارت است از احتمال یا وزن مربوط به یافتن سیستم طی دوره اندازه‌گیری در حالت ν . به یاد داشته باشید که، به نظر ما پس از یک مدت زمان کافی، همه حالتها پیش آمده‌اند. برای احتمال یا کسر زمان صرف شده در حالت ν ، نماد P_ν را اختیار می‌کنیم و می‌نویسیم

$$G_{\text{مشاهده شده}} = \sum_\nu P_\nu G_\nu \equiv \langle G \rangle$$

عمل میانگین‌گیری (یعنی، مجموع‌یابی وزن دار روی G_ν) که با کروشۀ زاویه‌دار، $\langle G \rangle$ ، نشان داده شده است، میانگین هنگرد نام دارد "هنگرد" عبارت است از مجموعه همه میکروحالت‌های ممکن که با قیدهایی سازگارند که با آنها سیستم را به‌طور ماکروسکوپیکی مشخص کردیم. مثلاً، هنگرد میکروبندادی عبارت است از، اجتماع همه حالت‌های با انرژی کل ثابت E ، و ابعاد ثابت (که معمولاً با تعداد مولکولها، N ، و حجم V ، مشخص می‌شود). مثالی دیگر، هنگرد بندادی است که، همه حالت‌های با ابعاد ثابت را که انرژی‌شان می‌تواند نوسان کند، در بر می‌گیرد. مثال اول مختص یک سیستم منزوی بسته است؛ مثال اخیر، مختص یک سیستم بسته در تماس با یک مخزن گرماست. بعداً درباره این هنگردها، بیشتر صحبت خواهیم کرد.

این ایده که میانگین هنگرد، $\langle G \rangle$ ، را مشاهده می‌کنیم، از این دیدگاه ناشی می‌شود که اندازه‌گیریها در مدتی طولانی انجام گرفته‌اند، و به سبب عبور سیستم از فضای حالت، میانگین زمانی همان میانگین هنگرد است. هم‌ارزی میانگین زمانی و میانگین هنگرد، هر چند منطقی به نظر می‌آید، اما به‌هیچ‌وجه بدیهی نیست. سیستم‌های دینامیکی را که از این هم‌ارزی پیروی می‌کنند، ارگودیک می‌گویند. به‌طور کلی، اثبات ارگودیک بودن دشوار است، هر چند که به اعتقاد ما، این خاصیت برای همه سیستم‌های چند جسمی موجود در طبیعت، صادق است. (همچنین در مورد سیستم‌های بسیار کوچک هم، مثل مولکولهای چند اتمی، اکثراً صادق است؛ در واقع، اساس نظریه‌های استاندارد، در سینتیک تک‌مولکولی بر ماهیت ارگودیک فرضی دینامیک بین مولکولی، استوار است.)

تمرین ۲-۳ برای سیستم‌های غیر ارگودیک مثالهایی بیاورید. یعنی، سیستم‌هایی را توصیف کنید که حتی بعد از مدت زمان بسیار طولانی هم، نمونه همه حالت‌های ممکن را بروز نمی‌دهند. ■

در این میان، فرض کنید که در فکر به‌کارگیری جوابهای مانای معادله شرودینگر برای مشخص کردن میکروحالتها هستید. اگر سیستم حقیقتاً در یک نقطه از زمان در یک حالت مانا باشد، برای همیشه در آن حالت باقی خواهد ماند، و رفتارش نمی‌تواند ارگودیک باشد. اما در یک سیستم چند جسمی، که در آن فاصله جدایی بین ترازهای انرژی چنان کوچک‌اند که یک پیوستگی تشکیل

می‌دهند، در آنجا همیشه منابع اختلال یا کاتوره‌ای بودن، (دیواره‌های ظرف) وجود دارند که شانس سیستم را برای اسکان در یک حالت مانا، زیر سؤال می‌برند.

بنابراین، فرض ابتدایی مکانیک آماری — که مقدار مشاهده‌ای یک خاصیت، متناظر با میانگین هنگرد آن خاصیت است — هنگامی منطقی است، که مشاهدات طی مدت زمان بسیار طولانی صورت پذیرند، یا هنگامی که مشاهدات، عملاً میانگین مشاهده‌های بسیار زیاد مستقل از هم باشند. این دو وضعیت، در واقع، هرگاه “زمان طولانی” راجع به مدتی باشد که بسیار طولانی‌تر از هر زمان واهلش برای سیستم است یکسان‌اند. این ایده که سیستم در یک تراز مولکولی آشوبناک است، راه به این مفهوم می‌برد، که پس از یک دورهٔ زمان — زمان واهلش T — سیستم همهٔ خاطرهٔ خود از (همبستگی‌ها) شرایط اولیهٔ خود، را از دست خواهد داد. بنابراین، اگر یک اندازه‌گیری در دورهٔ زمانی اندازه‌گیری T ، یعنی در واهلش N_T ، انجام پذیرد، این اندازه‌گیری با N مشاهدهٔ مستقل متناظر است.

در عمل، اغلب اندازه‌گیریهایی را در سیستمهای ماکروسکوپیکی در نظر می‌گیریم که برای دوره‌های زمانی بالنسبه کوتاه صورت گرفته‌اند، و با مفهوم میانگینهای هنگرد برای این اوضاع و احوال هم تطبیق می‌کند. این امر را می‌توان با تصور تقسیم سیستم ماکروسکوپیکی مشاهده شده به همگذاری چندین زیرسیستم ماکروسکوپیکی فهمید. اگر زیرسیستمها به اندازهٔ کافی بزرگ باشند، انتظار می‌رود که رفتار مولکولی دقیق در یک زیرسیستم، وابسته به هیچ‌یک از زیرسیستمهای مجاور نباشد. در آن صورت گفته می‌شود که فاصلهٔ سراسری یکی از این زیرسیستمها از طول همبستگی یا برد همبستگیها بزرگتر است. هرگاه زیرسیستمها به این بزرگی باشند، چنان رفتار می‌کنند که گویی ماکروسکوپیکی‌اند. تحت این شرایط، یک اندازه‌گیری لحظه‌ای سیستم کل ماکروسکوپیکی، هم‌ارز است با اندازه‌گیریهایی مستقل بسیار در زیرسیستمهای ماکروسکوپیکی. این تعداد زیاد اندازه‌گیریهایی مستقل باید با یک میانگین هنگرد متناظر باشد.

۳-۲ هنگرد میکروبندادی و بنیان عقلانی ترمودینامیک

بنابراین، ایدهٔ اساسی مکانیک آماری به این قرار است، که طی یک اندازه‌گیری، هر حالت میکروسکوپیکی هر افت‌وخیزی ممکن است، واقعاً هم روی دهد، و کمیت‌های مشاهده شده عملاً میانگین همهٔ حالت‌های میکروسکوپیکی به‌شمار می‌آیند. برای آنکه به این ایده جامهٔ کتی ببوشانیم، تحصیل آگاهی دربارهٔ احتمال یا توزیع حالت‌های میکروسکوپیکی گوناگون ضرورت می‌یابد. این اطلاعات از فرضی در مورد رفتار سیستمهای چند جسمی، کسب می‌شود:

برای یک سیستم منزوی با انرژی کل ثابت E و اندازه ثابت (که می‌تواند با حجم V و تعداد ذرات N_1, N_2, \dots مشخص شود)، احتمال وجود همهٔ حالت‌های میکروسکوپیکی، در حالت تعادل ترمودینامیکی یکسان است.

به بیان دیگر، حالت تعادل میکروسکوپیکی متناظر است با کاتوره‌ای‌ترین وضعیت، یعنی وضعیتی که توزیع حالت‌های میکروسکوپیکی با انرژی یکسان و اندازه سیستم یکسان سرتاسر یکنواخت است.

تمرین ۳-۳ فهرستی از چند نمونه که در زندگی روزمره به آنها برمی‌خورید تهیه کنید که این مشخص کردن آماری حالت نهایی یک سیستم ماکروسکوپیکی (مثلاً رفتار یک قطره رنگی در یک استکان آب) را تأیید کند. ■

برای بررسی مفاهیم ضمنی این فرض معقول، تابع زیر را تعریف می‌کنیم.

تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی با N و V و انرژی بین E و $E + \delta E$ $\Omega(N, V, E) =$

برای آسان شدن نمادگذاری و شاید هم مفهومی، اغلب از گذاشتن اندیس‌های پایین اجتناب می‌کنیم و N را صرفاً برای نشان دادن تعداد ذرات می‌نویسیم و برای مشخص کردن بسط فضایی سیستم از V ، حجم، استفاده می‌کنیم. ولی این حرف‌ها به سیستم‌های سه‌بعدی تک‌مولفه‌ای منحصر نمی‌شوند. پهنای δE یک فاصله انرژی است که مشخصه محدودیت توانایی ما در تعیین کردن مطلقاً دقیق انرژی یک سیستم ماکروسکوپیکی است. اگر δE صفر می‌بود، کمیت $\Omega(N, V, E)$ ، یک تابع ناپوسته با تغییرات گسترده می‌شد، و اگر غیرصفر می‌بود، مقدارش به معنای واگنی تراز انرژی E بود. به‌ازای مقادیر محدود δE ، کمیت $\Omega(N, V, E)$ یک تابع نسبتاً پیوسته است که به‌ازای آن، تحلیل ریاضی استاندارد مجاز خواهد بود، به‌طوری که معلوم خواهد شد، پیامدهای ترمودینامیکی اصلاً به‌اندازه δE حساس نیستند. دلیل این عدم حساسیت، چنان‌که خواهیم دید، این است که $\Omega(N, V, E)$ نوعاً، چنان سریع با E افزایش می‌یابد که هر انتخاب $\delta E \leq E$ ، برای پیامدهای ترمودینامیکی که در زیر بررسی می‌شوند، معمولاً به جواب یکسانی منجر خواهد شد. به‌سبب این عدم حساسیت، در فرمول‌ها نوشتاری به‌کار می‌بریم که در آن نماد δE منظور نشده است. برای سیستم‌های ماکروسکوپیکی، ترازهای انرژی اغلب چنان نزدیک به هم جای می‌گیرند که قریب به یک پیوستارند. در حد پیوستگی، بهره‌گیری از نمادگذاری زیر مناسب به‌نظر می‌رسد.

تعداد حالت‌های با انرژی بین E و $E + dE$ $\bar{\Omega}(N, V, E)dE =$

که $\bar{\Omega}(N, V, E)$ ، که به کمک این معادله تعریف شده، چگالی حالت‌ها نامیده می‌شود. ولی در کاربردهایی که ما دنبالش می‌گردیم، این تعریف چندان ضرورت نخواهد یافت.

تمرین ۳-۴ در مورد سیستمی با ترازهای انرژی گسسته، فرمولی برای چگالی حالتها، $\bar{\Omega}(N, V, E)$ ارائه دهید. [راهنمایی: از تابع دلتای دیراک استفاده کنید]

بنابر فرض آماری، احتمال حالت ماکروسکوپیکی، ν ، در یک سیستم تعادل عبارت است از

$$P_\nu = 1/\Omega(N, V, E)$$

که برای همه حالتهای هنگرد است. برای حالتهای خارج از هنگرد، مثلاً حالتی که در آنها $E_\nu \neq E$ ، P_ν صفر است. این هنگرد که فراخور یک سیستم با انرژی، حجم، و تعداد ذرات ثابت است — یعنی همگذاری همه میکروحالتها با این قیدها — هنگرد میکروبندادی خوانده می‌شود. همچنین می‌توانیم به عنوان تعریف آنتروپی، کمیت

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

را در نظر بگیریم، که در آن k_B یک مقدار ثابت اختیاری است. (این ضریب، ثابت بولتزمن نام دارد، و در قیاس با تجربه، خواهیم دید که مقدار آن عبارت است از

$$k_B = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg/deg}$$

توجه کنید که S ، که به این نحو تعریف شد، یک کمیت افزایشی است، زیرا هرگاه سیستم کل از دو زیرسیستم مستقل A و B ، با تعداد حالتهای جداگانه Ω_A و Ω_B تشکیل یافته بود، در این صورت تعداد کل عبارت می‌شد از $\Omega_A \Omega_B$. یعنی، $S_{A+B} = k_B \ln(\Omega_A \Omega_B) = S_A + S_B$.

این تعریف با احکام وردشی قانون دوم ترمودینامیک نیز سازگار است. برای اینکه علت این امر را بدانیم، فرض می‌کنیم سیستم با N ، V ، و E کل ثابت به دو زیرسیستم تقسیم، و این قید را اعمال کرده‌ایم که پاره‌های N و V و E به ترتیب عبارت‌اند از $N^{(1)}$ ، $N^{(2)}$ ، $V^{(1)}$ ، $V^{(2)}$ ، و $E^{(1)}$ ، $E^{(2)}$. هر پارش خاصی، یک زیرمجموعه از همه حالتهای مجاز است، و بنابراین تعداد حالتها، با این پارش، یعنی (قید داخلی). $\Omega(N, V, E)$ ، کمتر از تعداد کل $\Omega(N, V, E)$ است. در نتیجه،

$$S(N, V, E) > S(N, V, E; \text{مقید داخلی})$$

این نامساوی، همان قانون دوم است، و اینک معنای آماری آن آشکار می‌شود: بیشینه‌سازی آنتروپی، در انطباق با نیل به تعادل، با بیشینه‌سازی بی‌نظمی یا کاتوره‌ای بودن مولکولی متناظر است. هر قدر بی‌نظمی میکروسکوپیکی زیادتر باشد، همانقدر هم آنتروپی بزرگتر است.

دمای T از مشتق $(\partial S/\partial E)_{N,V} = 1/T$ تعیین می‌شود، بنابراین

$$\beta = (k_B T)^{-1} = (\partial \ln \Omega / \partial E)_{N,V}$$

شرط لازم ترمودینامیکی مثبت بودن دما اقتضا می‌کند که $\Omega(N, V, E)$ یک تابع صعودی همواره از E باشد. برای سیستم‌های ماکروسکوپیکی که در طبیعت با آنان مواجه می‌شویم، این امر همواره صادق خواهد بود.

ولی، قبل از اینکه این مورد را یک امر بدیهی تلقی کنیم، معمای زیر را بررسی می‌کنیم: فرض می‌گیریم که انرژی یک سیستم N اسپینی بدون برهم‌کنش، در یک میدان مغناطیسی H ، به این قرار است

$$-\sum_{j=1}^N \mu_j H, \quad \mu_j = \pm \mu$$

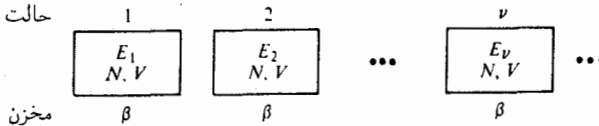
در حالت پایه، همه اسپینها با میدان همسو می‌شوند و $\Omega = 1$. در نخستین حالت برانگیخته، یک اسپینی وارونه می‌شود و $\Omega = N$. در حالت تحریک بعدی، دو اسپین وارونه می‌شود و $\Omega = N(N-1)/2$. همه چیز مرتب به نظر می‌رسد، تا اینکه پی می‌بریم واکنشی برانگیخته‌ترین حالت، عبارت است از یک. از این رو، در نقطه معینی، $\Omega(E, N, V)$ به تابعی نزولی از E تبدیل می‌شود که در حکم یک دمای منفی است. چنین چیزی چگونه ممکن است؟

تمرین ۳-۵* به پرسش بالا پاسخ دهید.

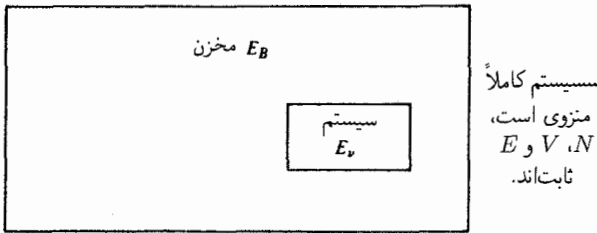
با مثبت گرفتن $(\partial \Omega / \partial E)_{N,V}$ ، اصل آماری وضع شده، که به ازای N, V, E و ثابت، احتمال همه میکروحالتها مساویست، بنیانی مولکولی برای نظریه ترمودینامیک را فراهم می‌کند. نتایج زیادی که طی مطالعه در این مبحث (راجع به پایداری، تعادل فازها، روابط ماکسول، و غیره ...) حاصل شدند، جملگی پیامدهای این قانون بنیادی منحصر به فرد طبیعت به شمار می‌آیند.

۳-۳ هنگردبندادی

هنگامی که از هنگرد میکروبندادی بهره می‌گیریم، متغیرهای طبیعی مشخص‌کننده حالت ماکروسکوپیکی سیستم، عبارت‌اند از E, V, N . چنان‌که در زمینه ترمودینامیک ملاحظه شد، در اکثر اوقات بهتر است متغیرهای دیگری به‌کار گرفته شوند، و بهره‌جویی از تبدیلهای لژاندر، شیوه‌های نمایشی متنوعی برای ترمودینامیک به ارمغان آوردند. در مبحث مکانیک آماری، این دستکارها، به تغییرات هنگردها ارتباط پیدا می‌کنند. حال به عنوان یک مثال مهم، هنگردبندادی



شکل ۲-۳ مجموعه حالتها برای یک سیستم بسته در یک مخزن گرما.



شکل ۳-۳ یک سیستم هنگرد بندادی به صورت یک زیرسیستم در زیرسیستم میکروبندادی.

را در نظر می‌گیریم — یعنی مجموعه تمامی میکروحالتها با مقدار ثابت N ، و V ولی انرژی می‌تواند افت و خیز کند، و سیستم در تماس با یک مخزن گرما به دمای T (یا عکس دما، β) در تعادل نگه داشته می‌شود

شکل ۲-۳ را می‌توان تصویر طرح‌وار هنگرد به‌شمار آورد. حالت‌هایی که در اینجا با علامت ν مشخص شده‌اند، حالت‌های انرژی — معلوم ویژه توابع معادله شرودینگر، $\mathcal{H}\psi_\nu = E_\nu\psi_\nu$ هستند. سیستمی را که برایش هنگرد بندادی مناسب است، می‌توان به عنوان یک زیرسیستم متعلق به سیستمی تلقی کرد که هنگرد میکروبندادی با آن تطبیق می‌کند. (شکل ۳-۳). به کمک این روال مشاهده، امکان می‌یابیم که قانون توزیع برای حالت‌های داخل هنگرد بندادی را به دست آوریم.

اینک حالتی را در نظر می‌گیریم که مخزن گرما چندان بزرگ است که انرژی آن، E_B ، از انرژی سیستم، E_ν ، به مراتب بیشتر است، علاوه بر این، مخزن چندان بزرگ است که ترازهای انرژی آن یک پیوستار تشکیل می‌دهند، و $d\Omega/dE$ خوش تعریف است. انرژی سیستم افت و خیز می‌کند، زیرا سیستم با مخزن در تماس است؛ اما مجموع $E = E_B + E_\nu$ یک مقدار ثابت است اگر سیستم در یک حالت معین ν باشد. تعداد حالت‌های قابل حصول سیستم به اضافه مخزن عبارت‌اند از $\Omega(E_B) = \Omega(E - E_\nu)$. از این رو، بنابر اصل موضوع آماری — یعنی اصل تساوی وزنها — احتمال تعادل برای مشاهده سیستم در حالت ν ، از رابطه زیر پیروی می‌کند

$$P_\nu \propto \Omega(E - E_\nu) = \exp[\ln\Omega(E - E_\nu)]$$

نظر به اینکه $E_\nu \ll E$ ، می‌توان $\ln\Omega(E - E_\nu)$ را بر حسب سری تیلور بسط داد

$$\ln\Omega(E - E_\nu) = \ln\Omega(E) - E_\nu(d\ln\Omega/dE) + \dots$$

علت انتخاب $\ln\Omega(E)$ به جای خود $\Omega(E)$. برای بسط دادن، این است که تغییرات تابع $\Omega(E)$ نسبت به تغییرات E بسیار سریعتر است تا $\ln\Omega(E)$. این حکم با توجه به فرمول $S = k_B \ln\Omega$ به دست می‌آید که بر خوشرفتار بودن نسبی $\ln\Omega$ دلالت می‌کند.

حال اگر فقط آن جمله‌هایی را به عبارت بسط نگه داریم که صریحاً بیان شده‌اند (و به این علت صادق است که مخزن را منبع گرمایی نامحدود تلقی می‌کنیم)، و با توجه به اینکه $(\partial \ln\Omega / \partial E)_{N,V} = \beta$ خواهیم داشت

$$P_\nu \propto \exp(-\beta E_\nu)$$

که قانون توزیع بندادی (یا بولتزمن) است. ضریب ثابت تناسب مستقل از حالت ویژه سیستم است و از شرط بهنجارش تعیین می‌شود

$$\sum_\nu P_\nu = 1$$

بنابراین

$$P_\nu = Q^{-1} \exp(-\beta E_\nu)$$

که در آن

$$Q(\beta, N, V) = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu}$$

تابع $Q(\beta, N, V)$ را تابع پارش بندادی می‌نامند. این تابع از طریق وابستگی مقادیر E_ν به N و V ، به این متغیرها بستگی دارد.

به عنوان یک مثال آموزشی در کاربرد این تابع، محاسبه انرژی داخلی $E(\beta, N, V)$ را، که در توزیع بندادی به صورت $\langle E \rangle$ است، بررسی می‌کنیم

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle E_\nu \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu \\ &= \sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu} / \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \\ &= -(\partial Q / \partial \beta)_{N,V} / Q \\ &= -(\partial \ln Q / \partial \beta)_{N,V} \end{aligned}$$

که $\ln Q$ در اینجا به صورت یک تابع ترمودینامیکی آشنا نمود پیدا می‌کند. در واقع، به زودی نشان خواهیم داد که $-\beta^{-1} \ln Q$ انرژی آزاد هلمهولتز است. اما فعلاً تا چند صفحه بعد این فرض را قطعی تلقی می‌کنیم.

تمرین ۳-۶ نشان دهید $(\partial \beta A / \partial \beta)_{N,V} = E$ که عبارت است از انرژی آزاد هلمهولتز. ■

انرژیهای E_ν به ویژه مقدارهای معادله شرویدینگر برای سیستم مورد نظر مربوط اند. به طور کلی، حصول این انرژیها، اگر محال نباشد، دشوار است؛ از این رو، این امر که بتوان یک محاسبه هنگرد بندادی را مستقل از جوابهای دقیق معادله شرویدینگر انجام داد، حائز اهمیت به سزایی است. این واقعیت را به صورت زیر توجیه می‌کنیم

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} = \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta \mathcal{H}} | \nu \rangle \\ = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$$

که در آن "Tr" نمایانگر رد یک ماتریس (در این مورد، رد ماتریس عملگر بولتزمن) است. یکی از خواص شایان توجه رد ماتریس، مستقل بودن آن از طرز نمایش ماتریسی است. (اثبات: $\text{Tr} A = \text{Tr} S S^{-1} A = \text{Tr} S^{-1} A S$) از این رو، به مجرد اینکه \mathcal{H} معلوم باشد، می‌توان هر مجموعه کامل تابع موجهایی را برای محاسبه Q به کار برد. به بیان دیگر، می‌توان $Q = \exp(-\beta A)$ را، عملاً بدون حل معادله شرویدینگر، با هامیلتونی \mathcal{H} محاسبه کرد.

تمرین ۳-۷ نشان دهید انرژی داخلی، که عبارت است از میانگین E_ν ، می‌تواند به صورت $\text{Tr}(\mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}) / \text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}})$ بیان شود. ■

وقتی کمیتهایی مثل انرژی داخلی را از هنگرد بندادی محاسبه می‌کنیم، انتظار داریم که مقادیر به دست آمده همانهایی باشند که از هنگرد میکروبندادی حاصل می‌شوند. در واقع هم، چنانکه در بالا به دست آمد، این دو هنگرد در صورت بزرگ بودن سیستم، هم‌ارز خواهند بود. این نکته را می‌توان به دو طریق نشان داد. اولاً، فرض کنید که مجموع حالتها در Q را به گروههایی از حالتها با ترازهای انرژی یکسان تقسیم کرده‌ایم، یعنی

$$Q = \sum_{\nu \text{ (حالتها)}} e^{-\beta E_{\nu}} \\ = \sum_{i \text{ (ترازها)}} \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}$$

که در آن، چنان‌که ملاحظه می‌کنیم، تعداد حالتها، $\Omega(E)$ ، واگنی لامین تراز انرژی است. در سیستم بسیار بزرگ، فاصله بین ترازهای انرژی بسیار اندک است، و کاملاً طبیعی به نظر می‌رسد که به حد پیوستگی زیر برسند:

$$Q \rightarrow \int_0^{\infty} dE \bar{\Omega}(E) e^{-\beta E}$$

که $\bar{\Omega}(E)$ چگالی حالتهاست. به عبارت دیگر، برای سیستمهای بزرگ تابع پارش بندادی، مبدل لاپلاس میکروبندادی $\bar{\Omega}(E)$ است. یکی از قضیه‌های مهم ریاضی این است که مبدلهای لاپلاس یکتایند. به اقتضای این یکتایی، این دو تابع حاوی اطلاعات همسانی‌اند.

با همه اینها، دو هنگرد بندادی انرژی نوسان می‌کند، در حالی‌که در هنگرد میکروبندادی، انرژی ثابت است. اما، این تفاوت ذاتی بین دو هنگرد، با هم‌ارزی آنها تعارضی ندارد، زیرا اندازه نسبی افت‌وخیزها، در حد سیستمهای بزرگ، به صورتی محو شونده کوچک می‌شوند (به صفر میل می‌کنند). برای اینکه بدانیم چرا، افت‌وخیز مجذور میانگین را در هنگرد بندادی محاسبه می‌کنیم:

$$\begin{aligned} \langle (\delta E)^2 \rangle &= \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= \sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu}^2 - \left(\sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu} \right)^2 \\ &= Q^{-1} (\partial^2 Q / \partial \beta^2)_{N,V} - Q^{-2} (\partial Q / \partial \beta)_{N,V}^2 \\ &= (\partial^2 \ln Q / \partial \beta^2)_{N,V} \\ &= -(\partial \langle E \rangle / \partial \beta)_{N,V} \end{aligned}$$

با توجه به تعریف ظرفیت گرمایی، $C_v = (\partial E / \partial T)_{N,V}$ ، داریم

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_v$$

که به جای خود، نتیجه شایان توجهی است، زیرا اندازه افت‌وخیزهای خودبه‌خودی $\langle (\delta E)^2 \rangle$ را به آهنگی مربوط می‌کند که انرژی بر اثر تغییرات دما، با آن آهنگ تغییر خواهد کرد. (این نتیجه، مباحث نظریه پاسخ خطی و قضیه اتلاف افت‌وخیز را، که در فصل ۸ مورد بحث قرار خواهند گرفت، منعکس می‌کند). در مطالب فعلی، از فرمول افت‌وخیز برای برآورد مقادیر ریشه میانگین مربعی (rms) نسبی افت‌وخیزها استفاده می‌کنیم. نظر به اینکه ظرفیت گرمایی افزایشی است،

از این رو از مرتبه بزرگی N است (N تعداد ذرات سیستم). علاوه بر این، $\langle E \rangle$ نیز از مرتبه بزرگی N است: از این رو، مرتبه نسبت پاشندگی به مقدار میانگین از مرتبه $N^{-1/2}$ است، یعنی

$$\frac{\sqrt{\langle [E - \langle E \rangle]^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_v}}{\langle E \rangle} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

در یک سیستم بزرگ ($N \sim 10^{23}$)، این نسبت عدد بسیار کوچکی است، و از این رو می‌توانیم مقدار میانگین، $\langle E \rangle$ ، را به عنوان یک پیشگویی معنی‌دار از انرژی داخلی تجربی، تلقی کنیم. (در مورد گاز کامل، متشکل از ذرات بدون ساختار، $C_v = 3/2 N k_B$ و $\langle E \rangle = 3/2 N k_B T$). فرض کنیم $N \sim 10^{23}$ ، در آن صورت نسبت بالا، به صورت عددی تقریباً 10^{-11} است. علاوه بر اینها، هرگاه E میکروبندادی با معکوس کردن $\beta(E, N, V) = (\partial \ln \Omega / \partial E)_{N, V}$ به صورت تابعی از β ، N ، و V ، نوشته شود، از انرژی داخلی بندادی، $\langle E \rangle$ ، به شرطی که سیستم بزرگ باشد، غیر قابل تمیز خواهد بود.

تمرین ۳-۸ توجه کنید که احتمال برای مشاهده یک سیستم متعادل گرمایی بسته، با انرژی معلوم E عبارت است از $P(E) \propto \Omega(E) e^{-\beta E} = \exp[\ln \Omega(E) - \beta E]$. هم $\ln \Omega(E)$ و هم $-\beta E$ از مرتبه بزرگی، N هستند، که ایجاب می‌کند $P(E)$ یک توزیع بسیار باریک به مرکز محتملترین مقدار E باشد. درستی این حکم را با انجام محاسبه سریعترین کاهش با $P(E)$ تحقیق کنید. یعنی، $\ln P(E)$ را برحسب توانهای $\delta E = E - \langle E \rangle$ بسط دهید، و بسط را پس از جمله درجه دوم ببرد. از این بسط برای برآورد احتمال مشاهده یک افت‌وخیز خودبه‌خودی در E ، به اندازه $\langle E \rangle - 10^{-6}$ در 10^6 مول از گاز، استفاده کنید. ■

۳-۴ یک مثال ساده

برای تجسم نظریه‌ای که توصیف کردیم، سیستمی از N ذره مستقل قابل تمایز را در نظر می‌گیریم که هر کدام می‌تواند در یکی از دو حالت با اختلاف انرژی ε ، وجود داشته باشد. حالت یک سیستم، ν ، را می‌توان با فهرست‌بندی زیر مشخص کرد

$$\nu = (n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_N), \quad n_j = 0 \quad \text{یا} \quad n_j = 1$$

که در آن n_j حالت ذره j را بیان می‌کند. انرژی سیستم برای یک حالت معلوم عبارت است از

$$E_\nu = \sum_{j=1}^N n_j \varepsilon$$

که در آن حالت پایه را به عنوان صفر انرژی اختیار کرده‌ایم. برای محاسبه خواص ترمودینامیکی این مدل، نخست از هنگرد میکروبندادی بهره می‌گیریم. واگنی m امین تراز انرژی، عبارت است از تعداد راههایی که می‌توان m شیء را از تعداد کل N برگزید، یعنی

$$\Omega(E, N) = N! / (N - m)! m!$$

که در آن

$$m = E/\varepsilon$$

آنتروپی و دمای سیستم مدل عبارت‌اند از

$$S/k_B = \ln \Omega(E, N)$$

و

$$\begin{aligned} \beta &= 1/k_B T = (\partial \ln \Omega / \partial E)_N \\ &= \varepsilon^{-1} (\partial \ln \Omega / \partial m)_N \end{aligned}$$

برای اینکه تساوی اخیر با معنی باشد، N باید چنان بزرگ باشد که $\Omega(E, N)$ به روشی پیوسته به m بستگی پیدا کند. حد پیوستگی فاکتوریلها عبارت است از تقریب استرلینگ: $\ln M! \approx M \ln M - M$ که در حد M بزرگ، کامل می‌شود. با این تقریب خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial m} \ln \frac{N!}{(N - m)! m!} &= - \frac{\partial}{\partial m} [(N - m) \ln(N - m) \\ &\quad - (N - m) + m \ln m - m] \\ &= \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right) \end{aligned}$$

با ترکیب نتیجه بالا با فرمول β ، داریم

$$\begin{aligned} \beta \varepsilon &= \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right) \\ \frac{m}{N} &= \frac{1}{1 + e^{\beta \varepsilon}} \end{aligned}$$

در نتیجه، انرژی $E = m\varepsilon$ به صورت تابعی از دما عبارت است از

$$E = N\varepsilon \frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}}$$

که به ازای $T = 0$ ، صفر است (یعنی، فقط حالت پایه اشغال شده است و جمعیت دارد). به ازای $T \rightarrow \infty$ ، انرژی عبارت است از $N\varepsilon/2$ (یعنی، در آن صورت احتمال همه حالتها یکسان است).

تمرین ۳-۹ با استفاده از تقریب استرلینگ همراه با فرمول مربوط به m/N ، عبارتی برای $S(\beta, N)$ به دست آورید. نشان دهید که به ازای $\beta \rightarrow \infty$ (یعنی، $T \rightarrow 0$)، هم به سوی صفر میل می‌کند. $S(E, N)$ را به دست آورید و رفتار $1/T$ را، به عنوان تابعی از E/N ، بررسی کنید. نشان دهید که به ازای مقادیر معینی از E/N ، علامت $1/T$ می‌تواند منفی باشد. ■

البته می‌توان این سیستم مدل را، با هنگرد بندادی نیز مطالعه کرد. در آن صورت، ارتباط به ترمودینامیک از طریق رابطه زیر حاصل می‌شود

$$-\beta A = \ln Q = \ln \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

با استفاده از فرمول مربوط به E_{ν} ، داریم

$$Q(\beta, N) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N=0,1} \exp \left[-\beta \sum_{j=1}^N \varepsilon n_j \right]$$

به علت وجود ضرایب نمایی در حاصلضرب جفت شده

$$\begin{aligned} Q(\beta, N) &= \prod_{j=1}^N \sum_{n_j=0,1} e^{-\beta \varepsilon n_j} \\ &= (1 + e^{-\beta \varepsilon})^N \end{aligned}$$

در نتیجه داریم

$$-\beta A = N \ln(1 + e^{-\beta \varepsilon})$$

انرژی داخلی عبارت است از

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \left(\frac{\partial(-\beta A)}{\partial(-\beta)} \right)_N = N \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \\ &= N\varepsilon(1 + e^{\beta\varepsilon})^{-1}\end{aligned}$$

که با نتیجه حاصل از هنگرد میکروبندادی کاملاً وفق می‌دهد.

تمرین ۳-۱۰ با استفاده از رابطه

$$-\beta(A - \langle E \rangle) = S/k_B$$

آنتروپی را تعیین کنید و نشان دهید که نتیجه همان است که در هنگرد میکروبندادی، به‌ازای مقادیر بزرگ N حاصل شد. ■

۳-۵ هنگردهای تعمیم‌یافته و فرمول آنتروپی گیسی

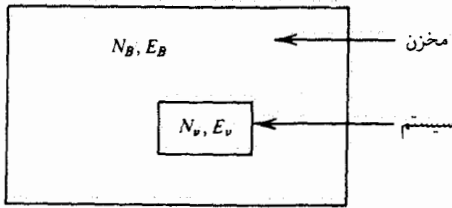
اکنون به شیوه‌ای بالنسبه کلی، علت این امر را بررسی می‌کنیم که چرا تغییرات هنگردا از نظر ترمودینامیکی با انجام تبدیلهای لژاندر آنتروپی متناظر است. ابتدا سیستمی را در نظر می‌گیریم که متغیرهای افزایشی مکانیکی آن را با X نشان می‌دهیم. یعنی، $S = k_B \ln \Omega(E, X)$ ، و

$$k_B^{-1} dS = \beta dE + \xi dX$$

مثلاً هرگاه $X = N$ ، آنگاه $\xi = -\beta\mu$. یا اگر X مجموعه‌ای از متغیرهای V, N_1, N_2, \dots بود، در آن صورت ξ به‌ترتیب با مجموعه مزدوج $\beta p, -\beta\mu_1, -\beta\mu_2, \dots$ متناظر می‌بود. بنابراین، $-\xi/\beta$ متناظر است با f در فصلهای ۱ و ۲.

سیستمی تعادل‌یافته را فرض کنید که در آن E و X می‌توانند افت‌وخیز کنند. این سیستم را می‌توان پاره‌ای از یک سیستم مرکب منزوی تلقی کرد که در آن، پاره دیگر مخزنی عظیم برای E و X به‌شمار می‌آید. یک نمونه می‌تواند سیستم باز در تماس با مخزن گرمایی باشد که ذرات و انرژی بین آنها در جریان است. تصویر مربوط به این مثال را در شکل ۳-۴ مشاهده می‌کنید.

احتمال مربوط به میکروحالاتهای سیستم را می‌توان به همان طریقی به‌دست آورد که قانون



شکل ۳-۴ سیستم غوطه‌ور در مخزن گرما.

توزیع بندادی را با آن وضع کردیم. نتیجه به این قرار است.

$$P_\nu = \exp(-\beta E_\nu - \xi X_\nu) / \Xi$$

$$\Xi = \sum_\nu \exp(-\beta E_\nu - \xi X_\nu)$$

تمرین ۱۱-۳ نتیجه‌گیری بالا را اثبات کنید.

E و X ترمودینامیکی به کمک میانگینهای زیر به دست می‌آیند

$$\langle E \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu = \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial (-\beta)} \right]_{\xi, Y}$$

و

$$\langle X \rangle = \sum_\nu P_\nu X_\nu = \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial (-\xi)} \right]_{\beta, Y}$$

که در آن Y به همه آن متغیرهایی افزایشی برمی‌گردد که در سیستم افت و خیز نمی‌کنند. نظر به روابط مشتقی، داریم

$$d \ln \Xi = -\langle E \rangle d\beta - \langle X \rangle d\xi$$

اکنون کمیت زیر را بررسی می‌کنیم

$$\mathcal{S} = -k_B \sum_\nu P_\nu \ln P_\nu$$

داریم

$$\begin{aligned}\mathcal{S} &= -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} [-\ln \Xi - \beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}] \\ &= k_B \{ \ln \Xi + \beta \langle E \rangle + \xi \langle X \rangle \}\end{aligned}$$

بنابراین، \mathcal{S}/k_B مبدل لژاندری است که $\ln \Xi$ را به صورت تابعی از $\langle E \rangle$ و $\langle X \rangle$ برمی‌گرداند؛ یعنی

$$d\mathcal{S} = \beta k_B d\langle E \rangle + \xi k_B d\langle X \rangle$$

که در واقع در حکم این است که \mathcal{S} همان آنتروپی S است. از این رو، به طور کلی داریم

$$S = -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} \ln P_{\nu}$$

این نتیجه برای تبیین آنتروپی، به عنوان فرمول آنتروپی گیبس از معروفیت به‌سزایی برخوردار است.

تمرین ۳-۱۲ ثابت کنید که رابطه آنتروپی میکروبندادی $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$ با فرمول آنتروپی گیبس سازگار است. ■

مهمترین مثال این فرمول، هنگرد کلان‌بندادی است. این هنگرد عبارت است از همگذاری کلیه حالت‌های درخوری یک سیستم باز با حجم V . هم انرژی و هم تعداد ذرات می‌توانند از حالتی به حالت دیگر، افت‌وخیز کنند، و میدان‌های مزدوجی که اندازه این افت‌وخیزها را کنترل می‌کنند، به ترتیب عبارت‌اند از β و $-\beta\mu$. به این ترتیب، هرگاه ν نماینده حالتی با N_{ν} ذره و E_{ν} انرژی باشد، داریم

$$P_{\nu} = \Xi^{-1} \exp(-\beta E_{\nu} + \beta\mu N_{\nu})$$

و با استفاده از فرمول آنتروپی گیبس، داریم

$$\begin{aligned}S &= -k_B \sum_{\nu} P_{\nu} [-\ln \Xi - \beta E_{\nu} + \beta\mu N_{\nu}] \\ &= -k_B [-\ln \Xi - \beta \langle E \rangle + \beta\mu \langle N \rangle]\end{aligned}$$

که پس از بازاریابی جمله‌ها، می‌رسیم به

$$\ln \Xi = \beta pV$$

که در آن p فشار ترمودینامیکی است. توجه کنید که عبارت

$$\Xi = \sum_{\nu} \exp(-\beta E_{\nu} + \beta \mu N_{\nu})$$

تابعی است از $\beta, \beta\mu$ ، و حجم (بستگی به حجم از این بابت است که انرژیهای E_{ν} به اندازه سیستم بستگی دارند). به این قرار، "انرژی آزاد" برای یک سیستم باز، $\beta p V$ ، تابعی طبیعی از $\beta, \beta\mu$ ، و V است.

فرمولهای افتوخیز در هنگرد کلان بنیادی، به همان روال تحلیل می‌شوند که در هنگرد بنیادی. مثلاً

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \sum_{\nu} N_{\nu}^2 P_{\nu} - \sum_{\nu} \sum_{\nu'} N_{\nu} N_{\nu'} P_{\nu} P_{\nu'} \\ &= [\partial^2 \ln \Xi / \partial (\beta \mu)^2]_{\beta, V} \end{aligned}$$

یا

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = (\partial \langle N \rangle / \partial \beta \mu)_{\beta, V}$$

تعمیم این تحلیل به سیستمهای چند مؤلفه‌ای نیز به همین طریق صورت می‌گیرد، که آنرا موکول به تمرینها می‌کنیم.

به یاد داشته باشید که در مطالعه پایداری ترمودینامیکی (یعنی، تحذب انرژیهای آزاد) پی بردیم که $(\partial n / \partial \mu) \geq 0$. حال همان نتیجه را در زمینه دیگری می‌بینیم. به خصوص توجه کنید که $\langle N \rangle = n N_0$ ، که در آن N_0 عدد آووگادرو است، و چون $\delta N = N - \langle N \rangle$ ، عددی حقیقی است، مربع آن مثبت است. از این رو، $\langle (\delta N)^2 \rangle = \partial \langle N \rangle / \partial \beta \mu \geq 0$ خواهد شد. به نحوی مشابه، در فصل ۲، از پایداری ترمودینامیکی نتیجه گرفتیم که $C_v \geq 0$ ، و در این فصل ملاحظه می‌کنیم که $\langle (\delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_v \geq 0$. به طور کلی، در مکانیک آماری، همواره خواهیم داشت

$$-(\partial \langle X \rangle / \partial \xi) = \langle (\delta X)^2 \rangle$$

عبارت سمت راست آشکارا مثبت است، و عبارت سمت چپ انحنا یا تحذب انرژی آزاد ترمودینامیکی را می‌دهد.

۳-۶ افت‌وخیزهایی که متضمن ذرات ناهمبسته‌اند

در این بخش نشان خواهیم داد که سرشت افت‌وخیزهای میکروسکوپیکی خودبه‌خودی، بر رفتار قابل مشاهدهٔ ماکروسکوپیکی سیستم حاکم‌اند. در این فرایند نمایش، افت‌وخیزهای غلظت یا چگالی یک سیستم متشکل از ذرات ناهمبسته را بررسی می‌کنیم و نشان می‌دهیم که قانون گاز کامل (یعنی، $pV = nRT$) از فرض عدم همبستگیهای میان ذره‌ای نتیجه می‌شود در فصل ۴، باز هم به گاز کامل خواهیم پرداخت و به‌خصوص خواص ترمودینامیکی آن‌را، براساس بررسیهای تفصیلی ترازهای انرژی‌اش به‌دست خواهیم آورد. با این وصف، تحلیلی که در زیر می‌آوریم، به‌سبب شمول کلی و عام و کاربرد پذیرش، حتی در پلیمرهای بزرگ، که با غلظت اندک در یک حلال حل شده باشند، شایان توجه است.

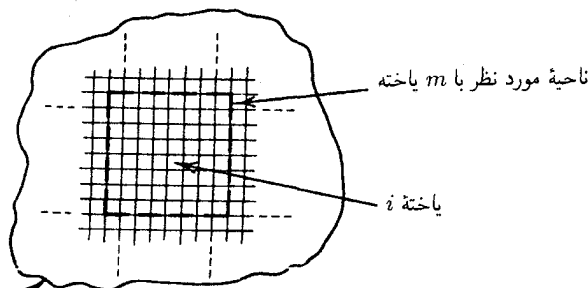
در آغاز، سیستمی را در نظر می‌آوریم که حجم آن، مطابق شکل ۳-۵، به یاخته‌هایی تقسیم شده است. افت‌وخیزهای ناحیهٔ مورد نظر، از قانون توزیع کلان بندادی، که در بخش ۳-۵ توصیف شد، پیروی می‌کنند. فرض می‌کنیم یاخته‌ها را چنان کوچک گرفته باشیم که احتمال حضور همزمان بیش از یک ذره در یک ناحیه ناچیز باشد. بنابراین، می‌توانیم هر پیکربندی محتمل را با برشمردن ارقام (n_1, n_2, \dots, n_m) مشخص کنیم، به‌طوری که

$$n_i = 1 \quad \text{هرگاه یک ذره در یاختهٔ } i \text{ باشد}$$

$$n_i = 0 \quad \text{در غیر از حالت فوق}$$

برحسب این اعداد، تعداد کل لحظه‌ای ذرات در ناحیهٔ مورد نظر عبارت است از

$$N = \sum_{i=1}^m n_i$$



سیستم کل عظیم با تعداد ذرات ثابت، N

شکل ۳-۵ بارش یک سیستم بزرگ به یاخته‌ها.

افت و خیز مجذور میانگین در این تعداد عبارت است از

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= \langle [N - \langle N \rangle]^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \sum_{i,j=1}^m [\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle] \end{aligned} \quad (1)$$

این روابط به طور کامل کلی اند. برای ساده کردن این جنبه کلی، می توان حالتی را در نظر گرفت که در آن ذرات مختلف با یکدیگر ناهمبسته اند و این فقدان همبستگی ناشی از غلظت بسیار پایین ذرات است. این دو ملاحظات فیزیکی حکم می کنند که، به ترتیب، داشته باشیم

$$\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \quad \text{برای } i \neq j \quad (2)$$

(تمرین ۳-۱۷ را ببینید) و

$$\langle n_i \rangle \ll 1 \quad (3)$$

به علاوه، چون n_i یا صفر است و یا یک، پس $n_i^2 = n_i$ و لذا

$$\langle n_i^2 \rangle = \langle n_i \rangle = \langle n_1 \rangle \quad (4)$$

که در آن، تساوی اخیر از این فرض ناشی می شود که همه یاخته ها از یک اندازه یا یک نوع اند. به این ترتیب، به طور متوسط، هر یاخته ای عیناً مانند یاخته دیگر عمل می کند. از قرارداد (۲) در (۱)، داریم

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \sum_{i=1}^m [\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2]$$

و با استفاده از (۴) می رسیم به

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = m \langle n_1 \rangle (1 - \langle n_1 \rangle)$$

سرانجام، با در نظر گرفتن (۳) به این نتیجه می رسیم که

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \approx m \langle n_1 \rangle = \langle N \rangle$$

این رابطه، به‌خودی‌خود نتیجه‌شایان توجهی است. اما پیامد ترمودینامیکی آن، حتی مؤثرتر است.

بالاخص، از آنجا که ناحیه مورد نظر به کمک هنگرد کلان بنادادی توصیف می‌شود، می‌دانیم که (با توجه به بخش ۳-۵، و تمرین ۳-۱۵)

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = (\partial \langle N \rangle / \partial \beta \mu)_{\beta, V}$$

از این‌رو، در مورد سیستمی از ذرات ناهمبسته

$$(\partial \langle N \rangle / \partial \beta \mu)_{\beta, V} = \langle N \rangle$$

که با تقسیم بر V و معکوس کردن آن، می‌رسیم به

$$(\partial \beta \mu / \partial \rho)_{\beta} = \rho^{-1}$$

که در آن $\rho = \langle N \rangle / V$. پس از انتگرال‌گیری می‌رسیم به

$$\beta \mu = \text{const.} + \ln \rho$$

علاوه بر این، با دستکاریهای متعارف (تمرین ۱-۱۴) خواهیم داشت

$$(\partial \beta p / \partial \rho)_{\beta} = \rho (\partial \beta \mu / \partial \rho)_{\beta} = 1$$

که، تساوی اول یک رابطه کلی ترمودینامیکی است و تساوی دوم کاربرد چیزی است که برای ذرات ناهمبسته یافته‌ایم. از عبارت بالا انتگرال می‌گیریم

$$\beta p = \rho$$

که مقدار ثابت انتگرال‌گیری را صفر قرار داده‌ایم زیرا با میل کردن ρ به سمت صفر، فشار هم باید به صفر میل کند، این معادله، همان قانون مشهور گازهای کامل، $pV = nRT$ است که در آن ثابت گازها، R ، را به کمک ثابت بولتزمن ضربدر عدد آووگادرو، N_0 نشان داده‌ایم

$$R = k_B N_0$$

چکیدهٔ مطلب اینکه، نشان دادیم، فرض رفتار آماری ناهمبسته، متضمن این است که برای یک سیستم یک مؤلفه‌ای، روابط زیر برقرار باشند

$$\rho \propto e^{\beta\mu}$$

و

$$\beta p / \rho = 1$$

تعمیم به سیستمهای چند مؤلفه‌ای کاری آسان است و به عنوان تمرین به خواننده واگذار می‌شود.

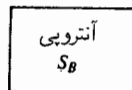
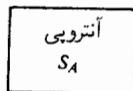
۷-۳ یافتن معادلات توزیع تعادل به طریقی دیگر

رهیافتی که تا اینجا تعقیب کردیم با توصیف آماری حالت‌های تعادل آغاز می‌شود، و آنگاه به نامساویها و قوانین توزیعی می‌رسد که آنها را شالودهٔ علم ترمودینامیک تلقی می‌کنیم. به عبارت دیگر، می‌توانستیم بر قانون دوم و فرمول آنتروپی گیبس، به جای اینکه آنها را از اصل وزنه‌های مساوی استنتاج کرده باشیم، اقتدا کنیم و اکنون برآنیم که طی چند صفحهٔ بعدی، این روش بررسی متفاوت را شرح دهیم.

افزایشی بودن آنتروپی

نظر به اینکه فرمول آنتروپی گیبس نقطهٔ آغاز بررسی ما به شمار می‌آید، نخست بررسی می‌کنیم که خاصیت جمع‌پذیری (افزایشی بودن)، که با آنتروپی توأم می‌دانیم، در آن صدق کند. سیستمی را در نظر بگیرید که در دو جعبهٔ A و B (شکل ۶-۳) گنجیده باشد. آنتروپی کل سیستم را با S_{AB} نشان می‌دهیم. هرگاه آنتروپی افزایشی باشد، آنگاه $S_{AB} = S_A + S_B$. از فرمول گیبس داریم

$$S_{AB} = -k_B \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_{AB}(\nu_A, \nu_B) \ln P_{AB}(\nu_A, \nu_B)$$



که در آن ν_A و ν_B حاکی از حالت زیرسیستمهای A و B هستند. چون زیرسیستمها با هم جفتیده نیستند.

$$P_{AB}(\nu_A, \nu_B) = P_A(\nu_A)P_B(\nu_B)$$

بنابراین

$$\begin{aligned} S_{AB} &= -k_B \sum_{\nu_A} \sum_{\nu_B} P_{AB}(\nu_A, \nu_B) [\ln P_{AB}(\nu_A, \nu_B)] \\ &= -k_B \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \ln P_A(\nu_A) \\ &\quad - k_B \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \ln P_B(\nu_B) \\ &= -k_B \sum_{\nu_A} P_A(\nu_A) \ln P_A(\nu_A) - k_B \sum_{\nu_B} P_B(\nu_B) \ln P_B(\nu_B) \\ &= S_A + S_B, \end{aligned}$$

که در آن، تساوی دوم از تساوی آخر، به کمک شرط بهنجارش به دست آمده است. این محاسبه ساده نشان می‌دهد که آنتروپی گیبس نمایانگر خاصیت ترمودینامیکی $S_{AB} = S_A + S_B$ است.

تمرین ۳-۱۳ نشان دهید که هرگاه صورت تابعی زیر را فرض کنیم

$$S = \sum_{\nu} P_{\nu} f(P_{\nu}),$$

که $f(x)$ تابعی از x است، در آن صورت شرط مطلوب این است که S افزایشی باشد، تا تضمین شود $f(x) = c \ln x$ ، که در آن، c مقدار ثابت دلخواهی است. ■

هنگرد میکروبندادی

در سیستمی منزوی، انرژی، E ، تعداد ذرات، N ، و حجم، V ، ثابت‌اند. هنگرد فراخور چنین سیستمی را هنگرد میکروبندادی می‌گویند؛ یعنی، همگذاری همه حالت‌هایی که در آنها E ، N ، و V ثابت‌اند.

برای به دست آوردن احتمال تعادل برای حالت j ، یعنی P_j ، لازم است که شرط تعادل ترمودینامیکی صادق باشد. بنابر قانون دوم

$$(\delta S)_{E, V, N} = 0$$

به بیان دیگر، پارش حالت‌های میکروسکوپیکی در حالت تعادل، پارشی است که آنتروپی را بیشینه می‌کند. ما از این اصل بهره می‌گیریم و روال بیشینه‌سازی را تحت قیدهای زیر انجام می‌دهیم

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j P_j \quad (۵)$$

$$\langle N \rangle = \sum_j N_j P_j \quad (۶)$$

و

$$۱ = \sum_j P_j \quad (۷)$$

درهنگرد میکروبندادی، که در آن $E_j = E = \text{const.}$ و $N_j = N = \text{const.}$ شرایط (۵)، (۶)، و (۷) جملگی یکی هستند.

با استفاده از ضریب لاگرانژ، γ ، در پی کمیتی چون P_j می‌گردیم که در آن

$$\delta(S + \gamma ۱) = ۰$$

یا، با جایگزین کردن معادله (۷) و فرمول آنتروپی گیبس، می‌رسیم به

$$\begin{aligned} ۰ &= \delta \left\{ -k_B \sum_j P_j \ln P_j + \gamma \sum_j P_j \right\} \\ &= \sum_j \delta P_j [-k_B \ln P_j - k_B + \gamma] \end{aligned}$$

برای آنکه معادله بالا به‌ازای همه مقادیر δP_j صادق باشد، باید مقدار داخل کروشه صفر شود. به‌این ترتیب خواهیم داشت

$$\ln P_j = \frac{\gamma - k_B}{k_B} = \text{const.}$$

این مقدار ثابت می‌تواند از شرط بهنجارش تعیین شود

$$۱ = \sum_j P_j = \sum_j e^{\text{const.}} \equiv \sum_j \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \left(\sum_j ۱ \right)$$

تعداد حالتها با انرژی E $\Omega = E$

به طور خلاصه، در هنگرد میکروبندادی

$$P_j = \frac{1}{\Omega}, \quad E_j = E \quad \text{برای}$$

$$= 0, \quad E_j \neq E \quad \text{برای}$$

و آنتروپی عبارت است از

$$S = +k_B \sum_j \frac{1}{\Omega} \ln \Omega = k_B \ln \Omega \sum_j \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega$$

هنگرد بندادی

این هنگرد درخوری یک سیستم بسته واقع در یک مخزن دماست. N ، V ، و T ثابت اند، اما انرژی ثابت نیست. حال تعادل ترمودینامیکی حکم می کند

$$\delta(S + \alpha \langle E \rangle + \gamma \lambda) = 0$$

که α و γ ضرایب لاگرانژند. با ترکیب معادله های (۵)، (۷)، و فرمول آنتروپی گیبس با شرط یاد شده در بالا، به معادله زیر می رسمیم

$$\sum_j [-k_B \ln P_j - k_B + \alpha E_j + \gamma] \delta P_j = 0$$

برای اینکه این عبارت برای همه مقادیر δP_j مصداق یابد، باید

$$[-k_B \ln P_j - k_B + \alpha E_j + \gamma] = 0$$

یا

$$\ln P_j = \frac{\alpha E_j - k_B + \gamma}{k_B} \quad (۸)$$

برای تعیین α و γ ، اتحاد ترمودینامیکی زیر را منظور می‌کنیم

$$\left[\frac{\delta \langle E \rangle}{\delta S} \right]_{V,N} = T = \text{دما}$$

از معادله (۵)

$$\langle \delta \langle E \rangle \rangle_{V,N} = \sum_j E_j \delta P_j$$

و از فرمول آنتروپی گیبس و معادله (۸)، می‌رسیم به

$$\begin{aligned} \langle \delta S \rangle_{V,N} &= -k_B \sum_j \delta P_j \left[\frac{\alpha E_j - k_B + \gamma}{k_B} \right] \\ &= -k_B \sum_j \delta P_j E_j \alpha / k_B \end{aligned}$$

که تساوی اخیر از شرط $\sum_j \delta P_j = \delta \langle 1 \rangle = 0$ حاصل می‌شود. توجه کنید که در بردش $\langle E \rangle$ ، E_j تغییری نمی‌کند، زیرا بردش به تغییرات P_j (یعنی، پارش حالتها)، با انرژی ثابت حالتها، مربوط می‌شود. با تقسیم $\langle \delta \langle E \rangle \rangle_{V,N}$ بر $\langle \delta S \rangle_{V,N}$ خواهیم داشت

$$T = \left[\frac{\delta \langle E \rangle}{\delta S} \right]_{V,N} = -\frac{1}{\alpha}$$

از ترکیب این نتیجه با معادله (۸) و فرمول آنتروپی گیبس، می‌رسیم به

$$\begin{aligned} S &= \sum_j P_j \left[\frac{E_j + k_B T - \gamma T}{T} \right] \\ &= \frac{\langle E \rangle + k_B T - \gamma T}{T} \end{aligned}$$

به این ترتیب

$$\gamma T = A + k_B T$$

که

$$A = \langle E \rangle - TS = \text{انرژی آزاد هلمهولتز}$$

به طور خلاصه، در هنگرد بنیادی داریم

$$P_j = e^{-\beta[E_j - A]}$$

که در آن

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

نظر به اینکه P_j بهنجار شده است

$$\sum_j P_j = 1 = e^{\beta A} \sum_j e^{-\beta E_j}$$

به این ترتیب، تابع پارش Q به دست می آید

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

که به صورت زیر هم نوشته می شود

$$Q = e^{-\beta A}$$

اگر فقط ملاحظات ترمودینامیکی منظور شوند، روشن است که شناخت Q ، همه چیز را درباره ترمودینامیک سیستم مورد نظرمان به ما می گوید. مثلاً

$$\left[\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right]_{T,N} = \left[\frac{\partial(-\beta A)}{\partial V} \right]_{T,N} = \beta p$$

که p فشار است، و

$$\left[\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right]_{V,N} = \left[\frac{\partial(-\beta A)}{\partial \beta} \right]_{V,N} = -\langle E \rangle$$

که در آن $\langle E \rangle$ انرژی داخلی است.

تحلیلهای مشابهی را می توان روی سایر هنگردها نیز اعمال کرد. بنابراین، به طور کلی اصل وزنهای مساوی، هم ارز فرمول آنتروپی گیبس، و گزاره وردشی قانون دوم ترمودینامیک است.

تمرینهای اضافی

۱۴-۳ با استفاده از فرمول آنتروپی گیبس، و شرط تعادل

$$(\delta S)_{(E),V,(N)} = 0$$

توزیع احتمال برای هنگرد کلان بندادی را، یعنی هنگردی که در آن N و E تغییر می‌کنند، را به دست آورید. نتیجه حاصل باید به صورت زیر باشد

$$P_\nu = \Xi^{-1} \exp[-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu]$$

که در آن ν نمایانگر حالت مورد نظر است (به انضمام تعداد ذرات) و نیز داریم

$$\Xi = \exp(\beta pV)$$

۱۵-۳ برای یک سیستم باز چند مؤلفه‌ای، نشان دهید

$$\langle \delta N_i \delta N_j \rangle = (\partial \langle N_i \rangle / \partial \beta \mu_j)_{\beta, \beta \mu_i, V}$$

که در آن $\delta N_i = N_i - \langle N_i \rangle$ افت و خیز تعداد متوسط ذرات از نوع i ، و μ_i پتانسیل شیمیایی برای همان نوع ذره است. به همین ترتیب، $\langle \delta N_i \delta N_l \delta N_j \rangle$ را به یک مشتق ترمودینامیکی ارتباط دهید. سرانجام هم، برای یک سیستم تک مؤلفه‌ای در هنگرد کلان بندادی، مقدار عددی $\langle (\delta E)^2 \rangle$ را بیابید، و این کمیت را به ظرفیت گرمایی حجم ثابت و تراکم‌پذیری ارتباط دهید. ظرفیت گرمایی، اندازه مجذور میانگین مربعی افت و خیزهای انرژی در هنگرد متعارفی را که در آن چگالی افت و خیز ندارد، تعیین می‌کند، و تراکم‌پذیری اندازه مجذور میانگین مربعی افت و خیزهای چگالی را تعیین می‌کند.

۱۶-۳ در سیستم بازی در حالت تعادل گرمایی برای 10^6 مول از یک گاز کامل تعداد عددی، انحراف نسبی ریشه میانگین مربعی انرژی از مقدار میانگینش، و انحراف نسبی ریشه میانگین مربعی چگالی از مقدار میانگینش را تعیین کنید.

۱۷-۳ (الف) یک متغیر کاتوره‌ای x را در نظر بگیرید که می‌تواند هر مقداری را در بازه $a \leq x \leq b$ بگیرد. فرض کنید $g(x)$ و نیز $f(x)$ توابع دلخواهی از x هستند، و فرض کنید $\langle \dots \rangle$ نمایانگر میانگین‌گیری روی توزیع x ، $p(x)$ است — یعنی داریم

$$\langle g \rangle = \int_a^b dx g(x) p(x)$$

$$\langle gf \rangle = \langle g \rangle \langle f \rangle$$

به‌ازای $g(x)$ دلخواه و $f(x)$ دلخواه، اگر فقط اگر

$$p(x) = \delta(x - x_0)$$

که در آن x_0 نقطه‌ای است بین a و b ، و $\delta(x - x_0)$ تابع دلتای دیراک است، که در آن

$$\delta(y) = 0, \quad y \neq 0$$

و

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dy \delta(y) = 1$$

دقت کنید که بنابراین تعریف، $\delta(x - x_0)$ یک توزیع بهنجار شده، به پهنای صفر (یا بینهایت کوچک) جایگزیده در $x = x_0$ است. (ب) دو متغیر کاتوره‌ای x و y با توزیع احتمال توأم $p(x, y)$ را در نظر بگیرید. ثابت کنید که

$$\langle f(x)g(y) \rangle = \langle f \rangle \langle g \rangle$$

به‌ازای همه توابع $f(x)$ دلخواه و $g(y)$ دلخواه، اگر فقط اگر داشته باشیم

$$p(x, y) = p_1(x)p_2(y)$$

که در آن $p_1(x)$ و $p_2(y)$ به‌ترتیب توابع توزیع x و y اند.

۳-۱۸ سیستمی متشکل از N اسپین بدون برهم‌کنش متمایز، در یک میدان مغناطیسی H را در نظر بگیرید. هر اسپین دارای گشتاوری مغناطیسی به‌اندازه μ است و هر کدام می‌تواند یا موازی میدان قرار گیرد یا با آن پادموازی باشد. به‌این ترتیب، انرژی یک حالت به‌خصوص عبارت است از

$$\sum_{i=1}^N -n_i \mu H, \quad n_i = \pm 1$$

که در آن $n_i \mu$ گشتاور مغناطیسی در جهت میدان است.

(الف) انرژی داخلی این سیستم را به صورت تابعی از β ، H ، و N با به کارگیری یک هنگرد مشخص شده با همین متغیرها، تعیین کنید.

(ب) آنتروپی این سیستم را به صورت تابعی از β ، H ، و N تعیین کنید.

(ج) رفتار آنتروپی و انرژی این سیستم را، به ازای $T \rightarrow 0$ تعیین کنید.

۳-۱۹ (الف) در مورد سیستم تشریح شده در تمرین ۳-۱۸، میانگین مغناطش کل در

$$\langle M \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mu n_i \right\rangle$$

را به صورت تابعی از β ، H و N به دست آورید.

(ب) به همین ترتیب $\langle (\delta M)^2 \rangle$ را تعیین کنید، که در آن

$$\delta M = M - \langle M \rangle$$

و نتیجه حاصل را با پذیرفتاری، به قرار زیر

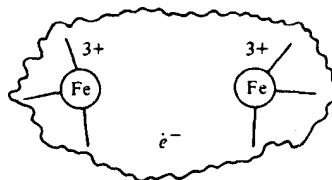
$$(\partial \langle M \rangle / \partial H)_{\beta, N}$$

مقایسه کنید.

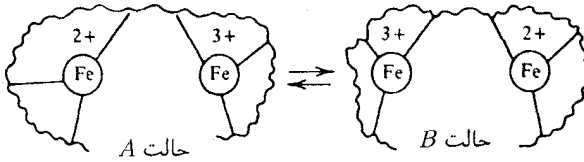
(ج) رفتار $\langle M \rangle$ و $\langle (\delta M)^2 \rangle$ را، در حد $T \rightarrow 0$ تعیین کنید.

۳-۲۰ سیستم بررسی شده در تمرینهای ۳-۱۸ و ۳-۱۹ را در نظر بگیرید. از هنگردی بهره گیرید که در آن مغناطش کل ثابت است، و میدان مغناطیسی روی دما، βH ، را به صورت تابعی از متغیرهای طبیعی آن هنگرد تعیین کنید. نشان دهید که در حد تعداد بزرگ N ، نتیجه‌ای که به روال بالا به دست می‌آید، با نتیجه حاصل در تمرین ۳-۱۹، هم‌ارز است.

۳-۲۱* در این مسئله، رفتار ترکیبهای والانس آمیخته را، به صورت محلولهای بسیار رقیق در بلور، بررسی می‌کنیم. در شکل ۳-۷ نمودار طرحواره چنین ترکیبی را مشاهده می‌کنید. فرض خواهیم کرد که این ترکیب فقط دارای دو حالت پیکربندی است که در شکل ۳-۸ تصویر شده



شکل ۳-۷ یک ترکیب والانسی آمیخته که به صورت دو کاتون به اضافه یک الکترون به تصور درآمده است.



شکل ۸-۳ مدل دو حالتی یک ترکیب والانس آمیخته.

است. این دو حالت متناظرند با داشتن الکترون جایگزیده، به ترتیب، در اتمهای آهن سمت راست یا چپ این نوع مدل دو حالتی شبیه به نحوه رفتار LCAO در مولکولهای H^+ در شیمی کوانتومی مقدماتی است. در نوشتارهای فیزیک حالت جامد، این مدل را تقریب "تنگ بست" می نامند. در غیاب بلور محاط کننده، هامیلتونی مربوط به یک ترکیب \mathcal{H}_0 ، دارای عناصر ماتریس زیر است

$$\langle A | \mathcal{H}_0 | A \rangle = \langle B | \mathcal{H}_0 | B \rangle = 0 \quad (\text{انتخاب ما برای انرژی صفر})$$

$$\langle A | \mathcal{H}_0 | B \rangle = -\Delta$$

گشتاور دوقطبی یکی از ترکیبها برای حالت های A یا B به صورت زیر است

$$\mu = \langle A | m | A \rangle = -\langle B | m | B \rangle$$

که در آن، m نمایانگر عملگر دوقطبی الکترونی است. برای سادگی بیشتر، فرض کنید که یک همپوشی فضایی چشمپوشیدنی بین حالت های A و B برقرار است؛ یعنی

$$\langle A | m | B \rangle = 0 \quad \text{و} \quad \langle A | B \rangle = 0$$

بلور حلال، از طریق میدان الکتریکی \mathcal{E} ، به ترکیب های والانس آمیخته ناخالصی جفت می شود. هامیلتونی هر ترکیب عبارت است از

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - m\mathcal{E}$$

(الف) نشان دهید که هرگاه $\mathcal{E} = 0$ باشد، ویژه حالت های هامیلتونی تک ترکیبی عبارت اند از

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|A\rangle \pm |B\rangle]$$

و تراز های انرژی هم عبارت اند از $\pm\Delta$.

(ب) تابع پارش بندادی را برای سیستم ترکیبهای والانس آمیخته، به ازای $\mathcal{E} = 0$ را از طریق
 (۱) با تشکیل مجموع وزندار بولتزمن با ویژه مقادیرهای انرژی، و (۲) با تشکیل رد ماتریس $e^{-\beta \mathcal{H}}$
 از طریق بهره‌گیری از حالت‌های پیکربندی $|A\rangle$ و $|B\rangle$ ، محاسبه کنید. حالت‌های اخیر m را قطری
 می‌کنند، اما نه \mathcal{H} . را. با همه این احوال، این دو محاسبه باید به نتیجه یکسان برسند. چرا؟
 (ج) در صورتی که \mathcal{E} صفر باشد، میانگینهای (۱) $\langle m \rangle$ ، (۲) $\langle |m| \rangle$ و (۳) $\langle (\delta m)^2 \rangle$ ، را
 جایی که $\delta m = m - \langle m \rangle$ ، تعیین کنید.

(د) هرگاه $\mathcal{E} \neq 0$ ، بلور با ترکیبات ناخالصی جفت می‌شود، و یک انرژی آزاد برای حلالپوشی،
 $[A(\mathcal{E}) - A(0)]/N$ وجود دارد که در آن N تعداد ترکیبهاست. این انرژی آزاد حلالپوشی را
 (۱) نخست با تعیین ویژه انرژیها به صورت تابعی از \mathcal{E} ، و سپس تشکیل مجموع وزندار بولتزمن
 مربوط، و (۲) با تشکیل رد ماتریس مناسب، با بهره‌گیری از حالت‌های پیکربندی $|A\rangle$ و $|B\rangle$
 محاسبه کنید. هر دو محاسبه به یک نتیجه می‌رسند، هرچند که دومی از نظر عملیات جبری حوصله
 بیشتری می‌طلبد. (شاید بهتر باشد که در مورد دوم، محاسبات جبری را با به‌کارگیری خواص
 ماتریسهای اسپینی پاؤلی، تشکیل دهید.)

(ه) هرگاه $\mathcal{E} \neq 0$ ، $\langle |m| \rangle$ و $\langle m \rangle$ را محاسبه کنید، و مقادیر حاصل را با آنچه به ازای $\mathcal{E} = 0$
 به دست می‌آید، مقایسه کنید. چرا $\langle m \rangle$ با افزایش \mathcal{E} ، افزایش می‌یابد؟

۲۲-۳ الف) ناحیه‌ای را در یک شاره در نظر بگیرید که معادله وان‌دروالس
 L^3 $\beta p = \rho / (1 - b\rho) - \beta a\rho^2$ ، آنرا توصیف می‌کند و $\rho = \langle N \rangle / V$. حجم این ناحیه
 است. مقدار لحظه‌ای چگالی در آن ناحیه، می‌تواند به سبب افت‌وخیزهای خودبه‌خودی سیستم،
 از مقدار متوسطش به میزان $\delta\rho$ تفاوت کند. اندازه نسبی نوعی این افت‌وخیزها را به صورت
 تابعی از β ، a ، b ، و L^3 تعیین کنید؛ یعنی مقدار عددی کمیت $(\delta\rho)^2 / \rho$ را بیابید. نشان
 دهید که هرگاه مشاهدات روی یک سیستم ماکروسکوپیکی را بررسی کنیم (یعنی، اندازه ناحیه
 ماکروسکوپیکی از $L^3 \rightarrow \infty$ پیروی کند)، افت‌وخیزهای نسبی چشم‌پوشیدنی خواهند بود.
 (ب) هنگامی یک شاره در "نقطه بحرانی" است که داشته باشیم

$$(\partial\beta p / \partial\rho)_\beta = (\partial^2\beta p / \partial\rho^2)_\beta = 0$$

چگالی و دمای نقطه بحرانی را برای شاره‌ای که از معادله وان‌دروالس پیروی می‌کند تعیین کنید.
 یعنی که β_c و ρ_c را به صورت تابعی از a و b محاسبه کنید.

(ج) توجه خود را به زیر حجمی در شاره با ابعاد L^3 معطوف کنید. فرض بگیرید که L^3 ، صد
 برابر فضایی است که یک مولکول اشغال می‌کند، یعنی $L^3 \approx 10^3 b$. برای این ناحیه شاره، اندازه
 نسبی افت‌وخیزهای چگالی را محاسبه کنید، هنگامی که $\rho = \rho_c$ ، و دما 10% بالاتر از دمای
 بحرانی است. این محاسبه را برای دماهای 10% و 100% بالاتر از دمای بحرانی، تکرار کنید.

(د) نوری که می‌توانیم با چشمانمان مشاهده کنیم، دارای طول‌موجهایی از مرتبه بزرگی 1000 \AA

است. افت‌وخیزهای چگالی ضریب شکست را تغییر می‌دهند، و این تغییرات، پراکندگی نور ایجاد می‌کنند. از این‌رو، اگر ناحیه‌ای از شاره به پهنای 1000 \AA ، حاوی افت‌وخیزهای چگالی عمده‌ای باشد، این افت‌وخیزها با چشم قابل دیدن‌اند. بر اساس نوع محاسبه‌ای که در قسمت (ب) صورت گرفت، معلوم کنید که یک سیستم چقدر باید به نقطهٔ بحرانی نزدیک باشد. بیش از اینکه افت‌وخیزهای بحرانی را بشود به چشم دید. پدیدهٔ افت‌وخیزهای چگالی طول‌موج بزرگ، در شاره‌ای که به نقطهٔ بحرانی نزدیک می‌شود، به اپالسان بحرانی معروف است (توجه کنید، که ضروریست اندازهٔ b تخمین زده شود، و برای این کار، باید به یاد داشته باشید که قطر معمولی یک مولکول کوچک در حدود 5 \AA است).

۳-۲۳ محلولی را در نظر بگیرید که حاوی انواع محلول با غلظت‌های بسیار اندک است. مولکول‌های حل شده تحت گذارهای ترکیباتی بین دو ایزومر A و B قرار دارند. تعداد ایزومرهای A و B را به ترتیب با N_A و N_B نشان می‌دهیم. در حالی که تعداد کل مولکول‌های حل شده، $N = N_A + N_B$ ، ثابت می‌ماند، مقادیر N_A و N_B ، در هر لحظه نسبت به مقادیر میانگینشان، $\langle N_A \rangle$ و $\langle N_B \rangle$ ، متفاوت‌اند. نشان دهید که افت‌وخیزهای ریشهٔ میانگین مربعی، عبارت است از

$$\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \rangle = x_A x_B N$$

که در آن x_A و x_B کسرهای مولی میانگین انواع A و B هستند؛ یعنی

$$x_A = \langle N_A \rangle / N$$

[راهنمایی: لازم است غلظت انواع حل شده چنان اندک گرفته شود، که هر مولکول حل شده با همهٔ مولکول‌های حل شدهٔ دیگر ناهمبسته باشد. بخش ۳-۶ را ببینید].

کتابشناسی

متنهای بسیار خوبی راجع به اصول بنیانی مکانیک آماری موجود است:

T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1960).

G. S. Rushbrooke, *Introduction to Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 1951).

D. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, N. Y., 1976).

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, N. Y., 1965).

فهرست زیر، نسبت به متن حاضر، به نحوی پیشرفته‌ترند:

S. K. Ma, *Statistical Mechanics* (World Scientific, Philadelphia, 1985).

R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (John Wiley, N. Y., 1975).

M. Toda, R. Kubo, and N. Saito, *Statistical Physics I* (Springer-Verlag, N. Y., 1983).

هر یک از کتابهای بالا حاوی فصولی است که ایده‌های جدیدی را در خصوص خاصیت ارگودیک و آشوب مطرح می‌کند.

بحث جامعی در باب تاریخ و اصول مکانیک آماری در متون زیر آمده است.

P. W. Atkins, *The Second Law* (Scientific American Books and W. H. Freeman and Co., N. Y., 1984).

این کتاب همچنین حاوی توصیفهای آموزنده‌ای در باب مفاهیم مربوط به آشوب و ساختارهای آشوبناک، از جمله رمزهایی است، که به ریزکامپیوترها خورانده می‌شوند.

سیستمهای بدون برهم‌کنش (ایده‌آل یا کامل)

در این فصل، ساده‌ترین سیستمهایی را بررسی می‌کنیم که در مکانیک آماری به آنها می‌پردازند. این سیستمها از ذراتی (یا شبه‌ذراتی) تشکیل می‌شوند که با هم برهم‌کنش ندارند؛ این مدلها را گاز کامل (ایده‌آل) می‌نامند.

اصول مکانیک آماری، محاسبهٔ توابع پارش را به صورت زیر مقرر می‌دارد

$$\sum_{\nu} \exp(-\beta E_{\nu})$$

یا

$$\sum_{\nu} \exp[-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})]$$

این جمله‌ها عبارت‌اند از مجموعهای وزندار بولتزمن از همهٔ افت‌وخیزهای ممکن، یعنی، همهٔ حالت‌های میکروسکوپی که بنابر قیدهای ناظر بر سیستم مجازند. در مجموع اول، فقط حالت‌هایی منظور شده‌اند که تعداد ذرات آنها یکسان است؛ در مجموع دوم، تعدادهای ذرات هم افت‌وخیز می‌کند، و در جملهٔ بتانسیل شیمیایی، انرژی تیک تعداد ذرات متغیر به حساب آورده می‌شود. توجه

کنید که هرگاه مجموع دوم را محدود بر این می‌کردیم که فقط شامل آن حالت‌های ν باشد، که برایشان تعداد ذرات، N_ν ، دارای مقدار N است، آنگاه، این مجموع، با مجموع اولی متناسب می‌شد.

این مجموعه‌ها یا توابع پارش، در کانون نظریه قرار دارند، زیرا احتمال وقوع یک رویداد عبارت است از مجموع وزندار بولتزمن از همه افت‌وخیزها یا میکروحالت‌های سازگار با آن رویداد. مثلاً، در یک سیستم باز که تعداد ذرات، N_ν ، از حالتی به حالت دیگر نوسان می‌کند، احتمال وجود دقیقاً N ذره، عبارت است از

$$P_N \alpha \sum_{\nu}^{(N)} \exp[-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)] = e^{\beta \mu N} \sum_{\nu N} \exp(-\beta E_{\nu N})$$

که در آن، اندیس پایینی " N " در مجموع‌یابی حاکی از این است که این مجموع فقط شامل آن حالت‌های ν است که در آنها $N_\nu = N$ و آنها را با شاخص ν_N مشخص کرده‌ایم.

در صورت نبود قیدها، افت‌وخیزها خودبه‌خود رخ می‌دهند، و این فرمولها نشان می‌دهند که احتمال افت‌وخیزهای خودبه‌خود را انرژی‌تیک این افت‌وخیزها در مقایسه با انرژی گرمایی بولتزمن، $k_B T = \beta^{-1}$ ، تعیین می‌کند. بدینسان، تعداد بالاتر T ، جواز افت‌وخیزها یا کاتوره‌ای بودن بیشتر است، و به ازای $T \rightarrow \infty$ ، فقط حالت‌هایی که برای آنها انرژی هر ذره با انرژی هر ذره حالت پایه یکسان است، دسترس‌پذیرند.

کاوش منتظم در همه افت‌وخیزهای ممکن، به سبب تعداد بسیار زیاد حالت‌های میکروسکوپی که باید بررسی شوند، و جزئیات پردردسری که در مشخص کردن این حالتها ضرورت پیدا می‌کنند، غالباً کار بسیار پیچیده‌ای است. به دلیل این پیچیدگی است که مکانیک آماری را غالباً مبحث دشواری تلقی می‌کنند. با این اوصاف، به تدریج که در این کتاب پیش می‌رویم، خواننده را با شماری از روشهای عملی برای نمونه‌گیری افت‌وخیزهای مربوطه آشنا خواهیم کرد. از این روشها، ساده‌تر از همه عبارت‌اند از تقریبهای فاکتورگیری که وقتی سیستم از درجه‌های آزادی بدون برهم‌کنش، یعنی آن رده از مدلها که در این فصل مورد نظرند، ترکیب می‌شوند، حالت دقیق پیدا خواهند کرد. برای تفهیم چگونگی عملکرد روش فاکتورگیری، فرض می‌کنیم که انرژی، E_ν ، به دو جزء تقسیم می‌شود: $E_\nu = E_n^{(1)} + E_m^{(2)}$ ، که ν برچسب حالت به n و m بستگی دارد، و این شاخصهای n و m از یکدیگر مستقل‌اند. در این صورت، تابع پارش بنیادی عبارت است از

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} \\ &= \sum_{n,m} \exp(-\beta E_n^{(1)}) \exp(-\beta E_m^{(2)}) \end{aligned}$$

از این عبارت می توان به صورت زیر فاکتورگیری کرد

$$Q = \left[\sum_n \exp(-\beta E_n^{(1)}) \right] \left[\sum_m \exp(-\beta E_m^{(2)}) \right] \\ = Q^{(1)} Q^{(2)}$$

که از تساوی دوم، $Q^{(1)}$ و $Q^{(2)}$ به عنوان مجموعهای وزندار بولتزن، به ترتیب با انرژیهای $E_n^{(1)}$ و $E_m^{(2)}$ تعیین می شود. توجه کنید که این انرژیها، ناهمبسته اند، بدین معنا که داریم

$$\langle E^{(1)} E^{(2)} \rangle = Q^{-1} \sum_{n,m} E_n^{(1)} E_m^{(2)} \exp[-\beta(E_n^{(1)} + E_m^{(2)})] \\ = [\partial \ln Q^{(1)} / \partial(-\beta)] [\partial \ln Q^{(2)} / \partial(-\beta)] \\ = \langle E^{(1)} \rangle \langle E^{(2)} \rangle$$

اکنون، تعمیم به حالتی با N درجه آزادی ناهمبسته، با مشکلی روبه رو نمی شود، و ملاحظه خواهد شد که

$$Q = Q^{(1)} Q^{(2)} \dots Q^{(N)}$$

هرگاه همه این درجه های آزادی از یک نوع باشند، فرمول بالا به صورت ساده تر زیر درمی آید

$$Q = [Q^{(1)}]^N$$

بنابراین، این فاکتورگیری حاکی از آن است که برای مجموع وزندار بولتزن، فقط نیاز به نمونه گیری میکروحالتها برای یک درجه آزادی، و سپس تشکیل توان N ام نتیجه این نمونه گیری، است. برای بیان اهمیت این ساده سازی، فرض می کنیم که یک سیستم $N = 10^{20}$ درجه آزادی دارد، و هر کدام می تواند به صورت یکی از پنج میکروحالت وجود داشته باشد. تعداد کل حالت هایی که باید برای تمامی سیستم نمونه گرفته شود، عبارت است از $5^{10^{20}}$ ، که عددی است به نحو باورنکردنی بزرگ. اما به کمک روش فاکتورگیری ما فقط پنج حالت را به طور صریح شماره گذاری می کنیم.

در برخی موارد، تقریب فاکتورگیری به این سبب کاربرد پیدا می کند، که سیستم از ذرات ناهمبسته تشکیل می شود. مثال بارزی از این مورد، گاز ایده آل کلاسیکی است. در اینجا، انرژی عبارت است از مجموعی از انرژیهای یک ذره ای، و اگر ذرات متمایز باشند، تابع پارش صرفاً به صورت q^N درمی آمد، که در آن q مجموع بولتزن از حالت های یک تک ذره است. به علاوه،

در دماهای بالا که به‌ازای آن مدل‌های "کلاسیکی" تقریبهای خوبی به واقعیت‌اند (و بعداً به کمیت دقیق تبدیل می‌شوند)، تعداد حالت‌های قابل وصول تک ذره در مقایسه با تعداد ذرات، بسیار بزرگ است. در این مورد، هر حالت N ذره‌ای، $N!$ بار روی می‌دهد، که متناظر است با تعداد روشهایی که N حالت تک ذره‌ای مجزا را به N ذره نامتمایز تخصیص می‌دهد. بدینسان، تابع پارش صحیح عبارت است از

$$\frac{1}{N!} q^N$$

بدون ضریب $(N!)^{-1}$ ، حالت‌های متمایز بیشتری را شمارش می‌کنیم.

در سایر موارد، تقریب فاکتورگیری، حتی هنگامی که ذرات واقعی سیستم ناهمبسته نیستند، کاربرد پذیر است. در اینجا ملاحظه می‌شود که، امکان شناسایی متغیرهای جمعی ناهمبسته وجود دارد؛ یعنی متغیرهایی که به مختصات یا حالت‌های یک مجموعه بزرگ ذرات بستگی دارند. یک مثال در این مورد عبارت است از مدهای ارتعاشی کم دامنه در یک جامد. این مدها را فونون می‌نامند. مثال دیگر، اعداد اشغال در سیستم‌های مکانیک کوانتومی است که از ذرات بدون برهم‌کنش تشکیل یافته‌اند.

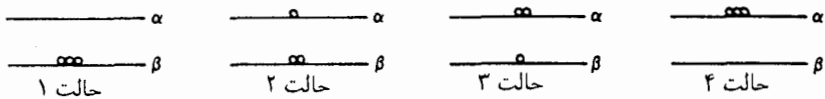
در این فصل فونونها، اعداد اشغال، گازهای کامل کلاسیکی، و شمار دیگری از سایر مثالها را مورد بررسی قرار خواهیم داد، تا چگونگی کاربرد روش فاکتورگیری را ترسیم کنیم.

۱-۴ اعداد اشغال

نخستین گام در تحلیل هر مدل، مستلزم رده‌بندی میکروحالت‌هاست. حالت یک سیستم کوانتومی را می‌توان با تابع موج آن حالت، $\Psi_\nu(r_1, r_2, \dots, r_N)$ ، تعیین کرد. در اینجا، Ψ_ν ویژه جواب ν ام معادله شرودینگر برای یک سیستم N ذره‌ای است. هرگاه ذرات بدون برهم‌کنش (یعنی، ایده‌آل) باشند، می‌توان تابع موجی را به صورت حاصلضرب متقارن شده^۱ تابع موجهای تک‌ذره تعبیر کرد. این تابع موجهای تک‌ذره را به صورت $\phi_1(r), \phi_2(r), \dots, \phi_j(r), \dots$ نشان می‌دهیم. برای یک حالت خاص، مثلاً حالت ν ، تابع $\Psi_\nu(r_1, \dots, r_N)$ حاصلضربی متقارن شده حاوی n_1 ذره با تابع موج تک‌ذره ϕ_1 ، n_2 ذره، با تابع موج تک‌ذره ϕ_2 ، و الی آخر، خواهد بود. این اعداد، $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ اعداد اشغال نخستین، دومین، ... زامین حالت‌های تک‌ذره نامیده می‌شوند. هرگاه ذرات N تایی نامتمایز باشند — چنان‌که ذرات کوانتومی چنین‌اند —، آنگاه یک حالت، ν به وسیله مجموعه اعداد اشغال (n_1, \dots, n_2, n_j) به طور کامل معین شده است، زیرا هرگونه جزئیات دیگری می‌توانست بین n_j ذره در زامین حالت تک‌ذره، تمایز پدید آورد.

مثلاً سه ذره را (که در شکل ۱-۴ با دایره نموده شده‌اند) در نظر بگیرید. این ذرات می‌توانند به یکی از دو حالت ذره α ، و β ، وجود داشته باشند. همه حالت‌های ممکن برای این سیستم

۱. برای ذرات فرمی، حاصلضرب پادمقارن است؛ برای ذرات بوز، مقارن است.



شکل ۱-۴. چهار حالت از یک سیستم سه ذره‌ای با دو حالت تک ذره‌ای.

سه ذره‌ای را در شکل ۱-۴ مشاهده می‌کنید. برحسب اعداد اشغال، در حالت ۱ داریم: $n_\alpha = 0$ ، $n_\beta = 3$ ، و در حالت ۲ داریم $n_\alpha = 1$ ، $n_\beta = 2$ ، و الی آخر. توجه کنید که یک عدد اشغال، متغیری جمعی به این معناست که مقدارش به حالت لحظه‌ای همه ذرات بستگی دارد. اکنون می‌خواهیم تعداد کل ذرات، و انرژی کل را برحسب اعداد اشغال تعبیر کنیم. هرگاه

$$\nu = (n_1, n_2, \dots, n_j, \dots) = \text{حالت } \nu$$

آنگاه

$$N_\nu = \sum_j n_j = \text{تعداد کل ذرات در } \nu \text{ امین حالت}$$

هرگاه ε_j انرژی زمین حالت تک ذره باشد، آنگاه

$$E_\nu = \sum_j \varepsilon_j n_j = \text{انرژی در } \nu \text{ امین حالت}$$

ذراتی که دارای عدد اسپینی نیم‌درست‌اند، از یک اصل طرد پیروی می‌کنند؛ یعنی فقط $n_j = 0$ یا $n_j = 1$. به این‌گونه ذرات، فرمیون می‌گویند، و آماری که با $n_j = 0$ یا $n_j = 1$ وابسته است، آمار فرمی-دیراک نام دارد. ذرات با اسپین درست، از آمار بوز-اینشتین پیروی می‌کنند: $n_j = 0, 1, 2, 3, \dots$ این ذرات، بوزون نام دارند.

۲-۴ گاز فوتون

به عنوان مثالی از چگونگی کاربرد اعداد اشغال، گاز فوتون، یعنی میدانی الکترومغناطیسی در حالت تعادل گرمایی با ظرف حاوی آن، را بررسی می‌کنیم. در واقع می‌خواهیم ترمودینامیک این سیستم را توصیف کنیم. بنابر نظریه کوانتومی میدان الکترومغناطیسی، هامیلتونی را می‌توان به صورت مجموع جمله‌هایی نوشت که هر کدام دارای شکل یک هامیلتونی به ازای یک نوسانگر هماهنگ با

۱. شرط اینکه تابع موج N ذره‌ای یک حاصلضرب پادمتقارن باشد، بر اصل طرد دلالت می‌کند.

بسامد معلوم است. انرژی نوسانگر هماهنگ عبارت است از $n\hbar\omega$ (با حذف انرژی نقطه صفر)، که در آن $n = 0, 1, 2, \dots$ بنابراین، به مفهوم فوتون با انرژی $\hbar\omega$ می‌رسیم. یک حالت میدان الکترومغناطیسی آزاد، به وسیله عدد n برای هر یک از "نوسانگرها" تعیین می‌شود، و n را می‌توان به عنوان تعداد فوتونها در یک حالت با انرژی تک "ذره" $\hbar\omega$ تلقی کرد. فوتونها از آمار بوز-اینشتین پیروی می‌کنند: $n = 0, 1, 2, \dots$ بنابراین، تابع پارش بندادی عبارت است از

$$e^{-\beta A} = Q = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots \\ =^*}}^{\infty} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_j \varepsilon_j + \dots)}$$

که در آن از نمایش عدد اشغال، E_{ν} بهره برده و $\hbar\omega_j$ را با ε_j نشان داده‌ایم. نظر به اینکه جمله‌نمایی به حاصلضرب اجزای مستقل تبدیل می‌شود، داریم

$$Q = \prod_j \left[\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta n_j \varepsilon_j} \right]$$

جمله داخل کروشه، یک سری هندسی است، از این رو

$$Q(\text{گاز فوتون}) = \prod_j \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_j}} \right]$$

از این فرمول می‌توانیم تمام خواص و کمیت‌هایی را که می‌خواهیم، به دست آوریم، زیرا $Q = e^{-\beta A}$. کمیتی که به خصوص مورد نظر ماست، مقدار متوسط عدد اشغال به ازای حالت j ام، یعنی $\langle n_j \rangle$ ، است. در هنگام بندادی داریم

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= \frac{\sum_{\nu} n_j e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}} = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_j e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + \dots + n_j \varepsilon_j + \dots)}}{Q} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial(-\beta \varepsilon_j)} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + \dots + n_j \varepsilon_j + \dots)} \right] / Q \\ &= \frac{\partial \ln Q}{\partial(-\beta \varepsilon_j)} \end{aligned}$$

بنابراین، با بازگشت به فرمولی که برای Q داشتیم

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= + \frac{\partial}{\partial(-\beta \epsilon_j)} \left\{ \sum_j -\ln(1 - e^{-\beta \epsilon_j}) \right\} \\ &= e^{-\beta \epsilon_j} / [1 - e^{-\beta \epsilon_j}] \end{aligned}$$

یا

$$\langle n_j \rangle = [e^{\beta \epsilon_j} - 1]^{-1}$$

که به آن توزیع پلانک می‌گویند.

تمرین ۴-۱ در گاز فوتون، فرمولی برای تابع همبستگی، $\langle \delta n_i \delta n_j \rangle$ ، به دست آورید که در آن $\delta n_i = n_i - \langle n_i \rangle$ باشد.

تمرین ۴-۲* با استفاده از فرمول برای $\langle n_j \rangle$ ، نشان دهید که چگالی انرژی یک گاز فوتون عبارت است از: σT^4 که در آن σ مقداری ثابت، $(\pi^2 k_B^4 / 15 \hbar^3 c^3)$ ، است. [راهنمایی: لازم است فرمولی برای جوابهای امواج ساکن تشکیل دهید، تا بتوانید از معادله موج برای امواج داخل یک کاواک سه‌بعدی که بسامدهایشان بین ω و $\omega + d\omega$ است، استفاده کنید.]

۴-۳ گاز فونون یا افتوخیز مواضع اسمی در یک جامد سرد

به عنوان مثالی دیگر، گاز فونون، یعنی مدهای بهنجاریک جامد با دمای پایین، را از نظر می‌گذرانیم. در شبکه‌ای که به اندازه کافی سرد باشد، آنها در نزدیکی مواضع تعادلشان می‌مانند. در نتیجه، می‌توان انرژی پتانسیل چنین سیستمی را برحسب توانهای جابه‌جایی مختصات از موضع تعادلیشان، بسط داد. در بسیاری موارد، پایان دادن به این بسط در توان مرتبه دوم تقریب خوبی است، و به تقریب هماهنگ زیر می‌رسد

$$\begin{aligned} \approx U_0 + \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha,\gamma=x,y,z} (s_{i\alpha} - s_{i\alpha}^{(0)}) \\ \times (s_{j\gamma} - s_{j\gamma}^{(0)}) k_{i\alpha j\gamma} \end{aligned}$$

که $s_{i\alpha}$ مقدار مختصات کارترزین α ام برای ذره i ، $s_{i\alpha}^{(0)}$ مقدار تعادلی متناظر با آن، $k_{i\alpha j\gamma}$ مقداری ثابت (نیرو)، و U_0 انرژی نقطه صفر (حداقل مقدار انرژی پتانسیل) است. به فقدان جمله خطی در این فرمول توجه کنید؛ علت غیبت این جمله آن است که مشتق‌های اول انرژی پتانسیل در حداقل تعداد، صفرند.

اکنون پیامدهای این امر را بررسی می‌کنیم که در تقریب هماهنگ، هامیلتونی تابع درجه دومی از همه مختصات است. درست است که مختصات مختلف از طریق ماتریس ثابت‌های نیرو، $DN \times DN$ ، با یکدیگر جفت می‌شوند یا در هم فرو می‌روند (در اینجا D نمایانگر ابعاد، و DN تعداد کل مختصات است). اما چون عناصر ماتریس ثابت نیرو، $k_{i\alpha j\gamma}$ ، متقارن‌اند، می‌توان از این قضیه جبر خطی بهره گرفت که گشودن تابع درجه دوم از طریق یافتن مجموعه‌ای از مختصات بهنجار یا مدهای بهنجار امکانپذیر است. هر مد بهنجار یک سیستم هماهنگ، عبارت است از مختصه‌ای که در یک بسامد معلوم نوسان می‌کند، و از سایر مدهای بهنجار مستقل است. تعداد چنین مختصاتی به‌ازای هر هامیلتونی هماهنگ (یعنی، درجه دوم) DN است. هر مد بهنجار، ترکیبی خطی از مجموعه اصلی مختصات، $\{s_{i\alpha}\}$ ، است؛ و هرگاه مدهای بهنجار را به‌عنوان مختصات اختیار کنیم، می‌توان هامیلتونی کل را به‌صورت مجموعی از تعداد DN هامیلتونی مستقل یک بعدی درجه دوم (یعنی نوسانگر هماهنگ) بنویسیم. برای بازشناسی صریح مدهای بهنجار یک سیستم هماهنگ خاص، باید یک ماتریس $DN \times DN$ را قطری کرد.^۱ اما برای روشی که در اینجا ارائه می‌کنیم، کافی است فقط این حقیقت را بپذیریم که هر ماتریس مربعی را می‌توان قطری کرد.

از این رو، با اختیار تعریف هماهنگ، به این نتیجه می‌رسیم که تابع هامیلتونی می‌تواند به‌صورت زیر بیان شود

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^{DN} \mathcal{H}_{\alpha}$$

که در آن

$$\mathcal{H}_{\alpha} = \omega_{\alpha} \text{ هامیلتونی نوسانگر هماهنگ با بسامد اساسی } \omega_{\alpha}$$

۱. برای بحث بیشتر در خصوص این شگرد می‌توان، مثلاً، به کتابهای زیر رجوع کرد:

Mc Quarrie, *Statistical Mechanics* (sec. 11.4).

Hill, *Introduction to statistical Thermodynamics* (sec. 5.2).

یک بار دیگر خاطرنشان می‌کنیم که ویژه انرژی یک نوسانگر هماهنگ با بسامد ω عبارت است از

$$\left(\frac{1}{\nu} + n\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

به این ترتیب، مفهوم یک فونون را پیش می‌کشیم. هرگاه با n_α تعداد فونون در یک حالت، فونونی با انرژی $\hbar\omega_\alpha$ را نشان دهیم، آنگاه انرژی یک حالت شبکه، به صورت زیر درمی‌آید

$$E_\nu = \sum_{\alpha=1}^{DN} n_\alpha \hbar\omega_\alpha + E_0$$

که آن را "شکل عدد اشغالی" می‌نامیم و در آن

$$E_0 = U_0 + \sum_{\alpha=1}^{DN} \frac{1}{\nu} \hbar\omega_\alpha$$

برای راحتی، U_0 را صفر انرژی می‌گیریم. در آن صورت تابع پارش بندادی برای شبکه به صورت زیر درمی‌آید

$$Q(\beta, N, V) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_D=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{\nu} + n_{\alpha} \right) \hbar\omega_{\alpha} \right]$$

چون جمله نمایی به حاصلضرب جملات مستقل تبدیل می‌شود، عبارت بالا به این صورت در می‌آید

$$Q = \prod_{\alpha=1}^{DN} \left(\sum_n \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{\nu} + n \right) \hbar\omega_{\alpha} \right] \right)$$

مجموع‌یابی روی n ، با استفاده از فرمول سری هندسی انجام می‌گیرد، در نتیجه

$$\ln Q = - \sum_{\alpha=1}^{DN} \ln [\exp(\beta \hbar\omega_{\alpha} / \nu) - \exp(-\beta \hbar\omega_{\alpha} / \nu)]$$

مجموع روی حالت‌های فونونی را می‌توان با وارد کردن عبارت زیر افزایش کرد:

$$g(\omega) d\omega = \omega + d\omega \quad \text{و} \quad \omega \quad \text{بین} \quad \omega \quad \text{با} \quad \text{بسامدی} \quad \text{بین} \quad \omega \quad \text{و} \quad \omega + d\omega$$

در این صورت

$$\beta A = \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \ln[\exp(\beta \hbar \omega / 2) - \exp(-\beta \hbar \omega / 2)]$$

این فرمول، نقطه آغاز در تحلیل ترمودینامیکی شبکه‌های هم‌هنگ به‌شمار می‌آید.

تمرین ۴-۴ فرض کنید فقط یک تراز فونونی جمعیت قابل توجهی دارد

$$g(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$$

و رفتار در دمای پایین یک جامد هم‌هنگ را تعیین کنید. (این تصویر از یک شبکه را مدل اینشتین می‌گویند.)

تمرین ۵-۴* فرض کنید مدهای پایین بسامد یک شبکه، امواج تخت ساده‌اند، به‌طوری‌که

$$g(\omega) = (ND^2 / \omega_0^D) \omega^{D-1}, \quad \omega < \omega_0$$

$$= 0, \quad \omega > \omega_0$$

یک تقریب خوب به‌شمار می‌رود، و رفتار جامد هم‌هنگ در دمای پایین را تعیین کنید. (این تصویر از یک شبکه، مدل دبی نامیده می‌شود و بسامد قطع، ω_0 ، بسامد دبی به‌شمار می‌آید.)

۴-۴ گازهای کامل (ایده‌آل) متشکل از ذرات واقعی

بوزونها

سیستمی متشکل از N ذره را در نظر بگیرید که از آمار بوز-اینشتین پیروی می‌کند و بدون برهم‌کنش است. یکی از روش‌های ارزیابی ترمودینامیکی چنین سیستمی، ارزیابی تابع پارش هنگرد بندادی، $Q = \sum_{\nu} \exp(-\beta E_{\nu})$ ، است. برخلاف گازهای فوتونی یا فونونی، که از شبه ذرات بی‌جرم تشکیل یافته‌اند، سیستمهایی که از این به بعد بررسی می‌کنیم، از ذراتی تشکیل می‌شوند که نه

می‌توانند به وجود آیند و نه ناپود شوند. بدین ترتیب، هرگاه در تشکیل مجموع لازم برای محاسبه تابع پارش متعارفی، بخواهیم از طرز نمایش اشغالی استفاده کنیم، باید مجموع را مقید به حالتیایی کنیم که در آنها تعداد کل ذرات در N ثابت می‌مانند

$$Q = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots \\ \text{به طوری که} \\ \sum_j n_j = N}} \exp \left[-\beta \sum_j n_j \varepsilon_j \right]$$

در اینجا نیز (مثل همیشه)، انرژی زامین حالت تک‌ذره را نشان می‌دهد. محدودیت مجموع‌یابی در این معادله، به یک مسئله ترکیبی می‌انجامد، که قابل حل است؛ اما رسیدن به جواب دقیق، ساده نیست. از این گذشته، در پرداختن مکانیک آماری با هنگرد کلان بنیادی، مجموع‌یابی محدود، پدیدار نمی‌شود.

در هنگرد کلان بنیادی، تابع پارش به صورت زیر است

$$e^{\beta pV} = \Xi = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})}$$

که ν نمایانگر حالتی با تعداد N_{ν} ذره و انرژی E_{ν} است. برحسب عددهای اشغال، تابع بالا به صورت زیر درمی‌آید

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots} \exp \left[-\beta \sum_j (\varepsilon_j - \mu) n_j \right]$$

در اینجا نیز جمله‌نمایی به حاصلضرب تبدیل می‌شود، و داریم

$$\Xi = e^{\beta pV} = \prod_j \left\{ \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j} \right\} = \prod_j \left\{ \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}} \right\}$$

یا

$$\beta pV = \ln \Xi = - \sum_j \ln [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}]$$

عدد اشغال متوسط عبارت است از

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_{\nu} n_j e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})}}{\Xi} = \frac{\partial \Xi}{\partial(-\beta \varepsilon_j)} / \Xi$$

$$= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial(-\beta \varepsilon_j)}$$

با استفاده از این فرمول با Ξ برای گاز بوز کامل، داریم

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1}$$

به تکینگی، به ازای $\mu = \varepsilon_j$ ، توجه کنید. در این نقطه، $\langle n_j \rangle$ واگراست؛ یعنی تعداد ماکروسکوپیکی ذرات، در همان حالت تک‌ذره انباشته می‌شوند. این پدیده را چگالش بوز می‌نامند، و گمان می‌رود که این چگالش همان سازوکار ابرشارگی باشد.

یادآوری می‌کنیم که فوتونها و فونونها، بوزون‌اند؛ یعنی، هر تعدادی می‌تواند در همان حالت تک‌ذره وجود داشته باشد. از این رو، بنابر فرمولی که اینک به دست آوردیم، پتانسیل شیمیایی یک فوتون، در یک گاز فوتونی ایده‌آل، صفر است. به همین ترتیب، پتانسیل شیمیایی یک فوتون در یک گاز فوتونی ایده‌آل، صفر است.

فرمیونها

اکنون، یک گاز کامل متشکل از ذرات حقیقی فرمی را بررسی می‌کنیم. در اینجا نیز بسیار آسانتر است که با هنگرد کلان بندادی کار کنیم، و تابع پارش این هنگرد عبارت است از

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots = 0}^{\infty} \exp \left[-\beta \sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu) \right]$$

قبلاً اشاره کرده‌ایم که در اینجا فقط $n_j = 0$ یا $n_j = 1$. چنان‌که همیشه در مورد ذرات بدون برهم‌کنش مصداق دارد، جمله‌نمایی در مجموع به حاصلضرب تبدیل می‌شود؛ از این رو داریم

$$\Xi = \prod_j \left[\sum_{n_j=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j} \right]$$

$$= \prod_j [1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}]$$

$$\beta pV = \ln \Xi = \sum_j \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}]$$

این بار هم، عدد اشغال متوسط، از $\langle n_j \rangle = \partial \ln \Xi / \partial (-\beta \epsilon_j)$ به دست می‌آید

$$\langle n_j \rangle = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1}$$

که توزیع فرمی نام دارد.
به طور خلاصه

$$\langle n_j \rangle_{\substack{\text{F.D.} \\ \text{B.E.}}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \pm 1}$$

اطلاعات مربوط به همبستگی میان ذرات مختلف را می‌توان به کمک میانگینهای $\langle n_i n_j \dots \rangle$ توصیف کرد. برای آنکه مشخص‌تر حرف بزنیم، سیستمی از فرمیونهای یکسان را در نظر می‌گیریم. در اینجا، n_i یا صفر است یا یک، و $\langle n_i \rangle$ احتمال وجود یک ذره در حالت تک‌ذره، i ، است به همین ترتیب

$$\langle n_i n_j \rangle = \text{احتمال توأم حضور یک ذره در حالت } i \text{ و یک ذره در حالت } j$$

و

$$g_{ij} = \langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle = \text{احتمال توأم حضور یک ذره در حالت } i \text{ و یک ذره دیگر در حالت } j$$

تمرین ۴-۶ حکم اخیر را اثبات کنید. [راهنمایی: n_i را به صورت مجموعی از "متغیرهای اشغال" برای هر ذره در سیستم فرمیونی چند ذره‌ای، بیان کنید].

تمرین ۴-۷ در مورد گاز کاملی متشکل از فرمیونهای یکسان، g_{ij} را به صورت یک تابعی $\langle n_i \rangle$ تعیین کنید.

۴-۵ الکترونیهای فلزات

اکنون به عنوان یک توضیح نمایشی، خواص گرمایی الکترونیهای رسانا در فلزات را بررسی می‌کنیم. می‌توانیم، با یک تقریب خوب، این الکترونها را مدلی از گاز کامل فرمیونی قرار دهیم، زیرا در چگالیهای بالا، انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین فرمیونهای یکسان از اهمیت چندانی برخوردار نیستند. علت آن امر این است که هیچ دو فرمیون یکسان، و از این رو، نامتمیزی، نمی‌توانند در یک حالت واحد وجود داشته باشند، سیستمی با چگالی زیاد لزوماً بسیاری از ترازهای انرژی تک‌ذره را پر خواهد کرد. پایینترین انرژی حالت‌های اشغال نشده، انرژی جنبشی‌ای، چندین برابر $k_B T$ ، خواهد داشت و همین برانگیختگیها به این حالتهاست که افت‌وخیزهای مربوط به خواص ترمودینامیکی مشاهده شده در دمای متناهی می‌انجامند. به این ترتیب، هرگاه چگالی یک سیستم چند ذره‌ای فرمیونی به اندازه کافی زیاد باشد، می‌توان از انرژی تیک برهم‌کنش بین ذرات چشمپوشید. چنان‌که بعداً خواهیم دید، الکترونیهای رسانش اکثر فلزات، در معیار چگالی زیاد صدق می‌کنند. اگر الکترونیهای رسانش را یک گاز کامل بگیریم، تعداد متوسط الکترونیهای اشغال‌کننده زامین حالت تک‌ذره زیر می‌شود

$$\langle n_j \rangle = F(\varepsilon_j),$$

$F(\varepsilon)$ تابع فرمی است

$$F(\varepsilon) = [e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1]^{-1}$$

و ε_j انرژی زامین حالت تک‌ذره به قرار زیر است

$$\varepsilon_j = (\hbar^2 k^2 / 2m),$$

m جرم الکترون را نشان می‌دهد، و بردار موج، \mathbf{k} ، مطابق رابطه زیر

$$\mathbf{k} = (\hat{x}n_x + \hat{y}n_y + \hat{z}n_z)\pi/L, \quad n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$$

کوانتیده است، که در آن $L^3 = V$ حجم (مکعبی) ماده حاوی الکترونهاست. اینها، فرمولهای الکترون استاندارد در یک جعبه‌اند. توجه کنید که شاخص حالت، j ، باید اعداد کوانتومی n_x ، n_y و n_z را مشخص کند. به علاوه، j باید حالت اسپینی (بالا یا پایین) الکترون را مشخص کند، زیرا

$$\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle$$

$$\langle N \rangle = 2 \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) F(\varepsilon),$$

که در آن ضریب ۲ واگنی دو حالت اسپینی را بیان می‌کند، و $d\varepsilon\rho(\varepsilon)$ تعداد حالت‌های تک‌ذره بدون ساختار، با انرژی بین ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ به‌شمار می‌آید. به‌طور مشابه

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= 2 \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z F[\varepsilon(k)] \\ &= 2 \iiint_0^\infty [dk_x dk_y dk_z / (\pi/L)^3] F[\varepsilon(k)] \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^\infty dk_x dk_y dk_z F[\varepsilon(k)] \\ &= [2V/(2\pi)^3] \int dk F[\varepsilon(k)]\end{aligned}$$

که توجه کرده‌ایم که به‌ازای حجم‌های بزرگ V ، طیف بردارهای موج چنان پیوستاری است که انتگرال‌گیری مناسب است، و تساوی آخری صرفاً نمادگذاری موجزی برای انتگرال‌گیری روی فضای همه k ها ارائه می‌کند.

تمرین ۸-۴* با استفاده از سری اویلر-مکلورن نشان دهید که خطای ناشی از در نظر گرفتن مجموعه‌های گسسته روی n_α به‌صورت انتگرال، به‌ازای V های بزرگ، چشم‌پوشیدنی‌اند. ■

مطلب را با بررسی شکل تابع فرمی ادامه می‌دهیم. به‌ازای $T = 0$

$$F(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu_0, \\ 0, & \varepsilon > \mu_0, \end{cases}$$

که μ_0 پتانسیل شیمیایی گاز کامل الکترون در $T = 0$ است؛ این تابع را غالباً انرژی فرمی نیز می‌نامند. تکانه فرمی، p_F ، از رابطه زیر تعریف می‌شود

$$\mu_0 = p_F^2 / 2m = \hbar^2 k_F^2 / 2m$$

به‌این ترتیب، در $T = 0$ ، می‌توانیم انتگرال را روی $F(\varepsilon)$ بگیریم، تا $\langle N \rangle$ را به‌دست آوریم

$$\langle N \rangle = [2V/(2\pi)^3] \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

یک فلز نوعی، Cu، دارای چگالی جرمی 9 g/cm^3 است. با این فرض که هر اتم، یک الکترون به گاز الکترون رسانایی می‌دهد، با توجه به چگالی بالا می‌رسیم به

$$\mu_0 / k_B \approx 80000 \text{ K}$$

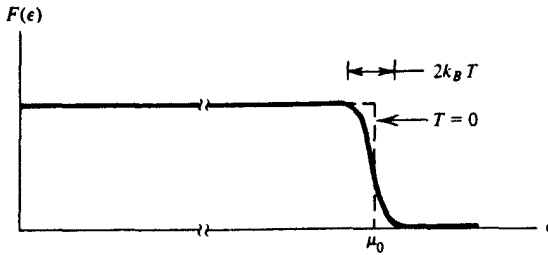
که مؤید آن است که حتی در دمای معمولی اتاق هم، تقریب گاز کامل صادق است.

تمرین ۹-۴ نشان دهید که عدد و نتیجه‌گیری که اینجا ذکر کردیم، درست‌اند.

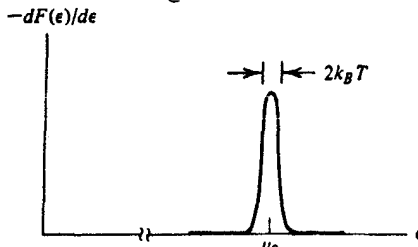
در شکل ۲-۴ نموداری از تابع فرمی برای دماهایی بسیار پایینتر از μ_0 / k_B (یعنی دمای اتاق) را مشاهده می‌کنید. مشتق آن، مطابق شکل ۳-۴ یک تابع دلتا مانند است.

در هنگام محاسبه خواص ترمودینامیکی، می‌توانیم این رفتار را استنتاج کنیم. مثلاً

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_j \langle n_j \rangle \varepsilon_j \\ &= \int_0^\infty d\varepsilon \rho(\varepsilon) F(\varepsilon) \varepsilon \\ &= - \int_0^\infty d\varepsilon \Phi(\varepsilon) (dF/d\varepsilon), \end{aligned}$$



شکل ۲-۴ تابع فرمی.



شکل ۳-۴ مشتق تابع فرمی.

که در تساوی آخر، انتگرال جزء به جزء گرفته‌ایم (جملهٔ مرزی، صفر است) و قرار داده‌ایم

$$\Phi(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon dx \rho(x)x$$

نظر به اینکه $dF/d\varepsilon$ در نزدیکی $\varepsilon = \mu_0$ ، به شدت جایگزیده و $\Phi(\varepsilon)$ یک تابع منتظم است، می‌توانیم با بهره‌گیری از بسط $\Phi(\varepsilon)$ ، حول $\varepsilon = \mu_0$ برسیم به

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m \Phi}{d\varepsilon^m} \right]_{\varepsilon=\mu_0} \int_0^{\infty} \left[\frac{dF}{d\varepsilon} \right] (\varepsilon - \mu_0)^m d\varepsilon \\ &= (یک مقدار ثابت دیگر) + (k_B T)^{-1} + O(T^{-2}) \end{aligned}$$

تمرین ۴-۱۰ درستی نتیجهٔ بالا را تحقیق کنید [راهنمایی: از تبدیل متغیرهای $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ استفاده کنید و توجه داشته باشید که μ و μ_0 به‌ازای مقادیر کوچک T به یکدیگر نزدیک‌اند]. ■

بدینسان، پیشگویی می‌کنیم که برای مواد رسانا در دماهای کاملاً پایین، ظرفیت گرمایی تابع خطی از دماست؛ یعنی

$$C_v \propto T$$

این پیشگویی را به کمک آزمایشهای تجربی بسیاری تأیید کرده‌اند.

قبلاً در خصوص چشمپوشی از برهم‌کنشهای الکترون-الکترون صحبت کرده‌ایم. از برهم‌کنش اتمهای شبکه و الکترونها نیز چشمپوشی کرده‌ایم. یعنی برهم‌کنشهای الکترون-فونون را نادیده گرفته‌ایم. معلوم شده است که این برهم‌کنشهای ظریف، به پدیدهٔ ابررسانایی می‌انجامند.

۴-۶ گازهای کامل کلاسیکی، حد کلاسیکی

اکنون می‌خواهیم بررسی کنیم که رفتار آماری گازهای کامل کوانتوم مکانیکی، در وصول به دماهای بالا، چگونه می‌شود. این نزدیک شدن به دماهای بالا یک حد کلاسیکی است. تعداد ذرات عبارت است از $N = \sum_j n_j$. تعداد متوسط ذرات عبارت خواهد بود

$$\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j [e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \pm 1]^{-1}$$

که در تساوی آخر، علامت بالایی، آمار فرمی-دیراک، و علامت پایینی آمار بوز-اینشتین است. چگالی متوسط، $\langle N \rangle / V$ ، عبارت است از چگالی ترمودینامیکی. وقتی دما بالا (β کوچک)، و چگالی پایین است، حالت‌های تک‌ذره دسترس‌پذیر از تعداد ذرات موجود بسیار بیشترند. به این ترتیب، رابطه $\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle$ حاکی از این است که برای حالت مورد نظر، هر $\langle n_j \rangle$ ای باید کوچک باشد، یعنی $\langle n_j \rangle \ll 1$. این شرط، در ترکیب با توزیع‌های فرمی-دیراک و بوز-اینشتین، دلالت می‌کند بر اینکه

$$e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \gg 1 \quad (1)$$

توجه کنید که این معادله به ازای همه مقادیر ε_j برقرار است، زیرا وقتی $\beta \rightarrow 0$ و $\rho \rightarrow 0$ ، آنگاه $-\beta\mu \gg 1$. حالت حدی $\beta \rightarrow 0$ و $\rho \rightarrow 0$ متناظر است با حد یک گاز کامل کلاسیکی. به اتکای این نامساوی فاحش، در حد کلاسیکی داریم

$$\langle n_j \rangle = e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \quad (2)$$

پتانسیل شیمیایی از شرط زیر تعیین می‌شود

$$\langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} = e^{\beta\mu} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

یا

$$e^{\beta\mu} = \frac{\langle N \rangle}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} \quad (3)$$

به این ترتیب، از ترکیب (۲) و (۳) می‌رسیم به

$$\langle n_j \rangle = \langle N \rangle \frac{e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

که شکل آشنای ضریب بولتزمن کلاسیکی را دارد. در واقع ملاحظه می‌کنیم که چون $\langle n_j \rangle$ تعداد متوسط ذرات در زامین حالت تک‌ذره است، داریم

$$\frac{\langle n_j \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

احتمال پیدا کردن یک ذره در حالت تک‌ذره j متناسب است با $e^{-\beta\varepsilon_j}$

اینک می‌خواهیم تابع پارش بندادی در حد کلاسیکی را محاسبه کنیم. تابع پارش بندادی از طریق عبارت زیر با انرژی آزاد هلمهولتز ارتباط پیدا می‌کند

$$-\beta A = \ln Q,$$

در حالی‌که پارش کلان بندادی از طریق رابطه زیر با βpV مربوط است

$$\beta pV = \ln \Xi$$

خاطرنشان می‌کنیم که $A = \langle E \rangle - TS$ ، و انرژی آزاد گیبس عبارت است از $G = \mu \langle N \rangle = \langle E \rangle + pV - TS$. با استفاده از این روابط می‌رسیم به

$$\ln Q(\langle N \rangle, V, T) = -\beta \mu \langle N \rangle + \ln \Xi$$

با قراردادن توابع پارش کلان برای فرمیونها و بوزونها، در این معادله، داریم

$$\ln Q(\langle N \rangle, V, T) = -\beta \mu \langle N \rangle \pm \sum_j \ln \{ 1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_j)} \}$$

که در آن علامت بالایی برای ذرات فرمی، و علامت پایینی برای ذرات بوز است با استفاده از مساوی (۱) و بسط لگاریتم $\ln(1+x) = x + \dots$ معادله بالا به صورت زیر درمی‌آید

$$\ln Q(\langle N \rangle, V, T) = -\beta \mu \langle N \rangle + \sum_j e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}$$

با نشانیدن (۳) در این فرمول، داریم

$$\ln Q(\langle N \rangle, V, T) = -\beta \mu \langle N \rangle + \langle N \rangle$$

در این صورت ملاحظه می‌کنیم که از لگاریتم (۳) می‌رسیم به

$$\beta \mu = \ln \langle N \rangle - \ln \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

به طوری که

$$\ln Q = -N \ln N + N + N \ln \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

که N به جای $\langle N \rangle$ قرار گرفته است. بعداً از تقریب استرلینگ، $\ln N! = N \ln N - N$ ، (که در حد ترمودینامیکی دقیق است) استفاده می‌کنیم، تا عبارت زیر را در حد کلاسیکی به دست آوریم

$$Q = \frac{1}{N!} \left[\sum_j e^{-\beta \epsilon_j} \right]^N$$

ضریب $(N!)^{-1}$ ، حاکی از این واقعیت است که ذرات غیر قابل تمیزند. این تنها باقیماندهٔ آمار کوانتومی در حد کلاسیکی است.

این فرمول برای تابع پارش گاز کامل کلاسیکی را می‌توان از یک مسیر مترادف که در آن از تحلیل قبلی ما از گازهای بوزونی و فرمیونی استفاده نمی‌شود، به دست آورد. در حالت خاص، یک همگذاری N ذرهٔ نامتمایز و ناهمبسته را در نظر بگیرید. (در نظریهٔ کوانتومی، حتی وقتی که ذرات برهم‌کنش ندارند، نامتمایز بودن آنها متضمن همبستگیهای ناشی از اقتضای متقارن‌سازی تابع موجها است) اگر نامتمایز بودن را موقتاً نادیده بگیریم، تابع پارش به یک تابع پارش تک‌ذره، q ، تبدیل می‌شود که به توان N ام برسد یعنی q^N . ولی چون در گفتار مقدماتی این فصل گفتیم، این نتیجه تعداد حالتها را اضافه شماری می‌کند. علتش این است که به $N!$ طریق مختلف می‌توان مجموعهٔ یکسانی از برجسبهای حالت مربوط به تک‌ذره‌ها را به N ذره وابسته کرد. اما همهٔ این طرق هم‌ارزند، زیرا ذرات نامتمایزند. به این ترتیب، نتیجه باید به صورت $(N!)^{-1} q^N$ باشد، که "اضافه‌شماری" را تصحیح می‌کند.

۴-۷ ترمودینامیک یک گاز کامل متشکل از ذرات کلاسیکی بدون

ساختار

اکنون از نتیجهٔ حاصل از حد کلاسیکی بهره می‌گیریم و سیستمی متشکل از ذرات بدون ساختار به جرم m در حجم V ، را در نظر می‌گیریم. انرژی منحصراً ناشی از حرکت انتقالی مرکز جرم است. انرژی تک‌ذره را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L} (n_x \hat{x} + n_y \hat{y} + n_z \hat{z})$$

در اینجا، $L = V^{1/3}$ ؛ n_x, n_y, n_z از ۱ تا ∞ تغییر می‌کنند ($\epsilon_{\mathbf{k}}$ ، تراز انرژی ذره در یک جعبهٔ سه‌بعدی است). در این صورت تابع پارش کلاسیکی به قرار زیر درمی‌آید

$$Q(N, V, T) = (N!)^{-1} \left[\sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m) \right]^N$$

در حد کلاسیکی، $\beta\hbar$ کوچک، و در حد ترمودینامیکی، L بزرگ است. بدین سان، تقاضای بین جمله‌های متوالی در مجموع کوچک است، و آن را می‌توان به صورت انتگرال نوشت

$$\begin{aligned}\Delta n_x &= \frac{L}{\pi} \Delta k_x \rightarrow \frac{L}{\pi} dk_x, \\ \Delta n_y &= \frac{L}{\pi} \Delta k_y \rightarrow \frac{L}{\pi} dk_y, \\ \Delta n_z &= \frac{L}{\pi} \Delta k_z \rightarrow \frac{L}{\pi} dk_z\end{aligned}$$

و

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \rightarrow \frac{L^3}{(\pi)^3} \int_0^\infty dk_x \int_0^\infty dk_y \int_0^\infty dk_z$$

بدین ترتیب

$$\begin{aligned}\sum_{n_x, n_y, n_z} \exp(-\beta\hbar^2 k^2 / 2m) &\rightarrow \frac{V}{\pi^3} \int_0^\infty dk_x dk_y dk_z \\ &\times \exp[-\beta\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) / 2m] \\ &= \frac{V}{(\sqrt{\pi})^3} \int_{-\infty}^\infty dk_x dk_y dk_z \\ &\times \exp[-\beta\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) / 2m]\end{aligned}$$

با تعریف متغیر $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ داریم

$$Q = (N!)^{-1} \left[\frac{V}{(\sqrt{\pi})^3 \hbar^3} \int d\mathbf{p} e^{-\beta p^2 / 2m} \right]^N$$

که $d\mathbf{p}$ بر $dp_x dp_y dp_z$ دلالت می‌کند. انتگرال را به چندین روش می‌توان گرفت. این نتیجه حاصل می‌شود

$$e^{-\beta A} = Q(N, V, T) = \frac{V^N}{N! \hbar^3 N} \left(\frac{\sqrt{\pi} m}{\beta} \right)^{3N/2}$$

انرژی داخلی، $\langle E \rangle$ ، و فشار p ، به روش معمول تعیین می‌شوند

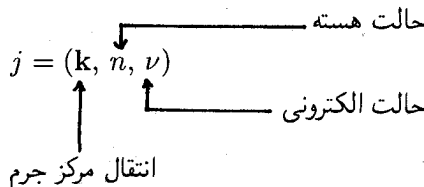
$$\langle E \rangle = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial (-\beta)} \right)_V = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T,$$

$$pV = N k_B T \quad \text{یا} \quad \beta p = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_\beta = \frac{N}{V}$$

از لحاظ تجربی، معادله حالت برای یک گاز رقیق کلاسیکی به صورت $pV = nRT$ به دست می‌آید، که در آن R مقدار ثابت گاز، و n تعداد مولهاست. بنابراین نتیجه، $pV = N k_B T$ علت این امر آن است که، مطابق آنچه که قبلاً هم گفتیم، مقدار عددی ثابت اختیاری k_B ، عبارت است از 1.38065×10^{-16} erg/deg که در آن N_0 عدد آووگادرو است. مقایسه این شیوه استنتاج قانون گاز کامل کلاسیکی، با روشی که در بخش ۳-۶ انجام پذیر است، برای خواننده سودمند خواهد بود. در استنتاج قبلی، حدی کلاسیکی را صریحاً دخالت ندادیم؛ ما فقط فرض کردیم که ذرات مختلف ناهمبسته‌اند. آیا این حرف به آن معناست که فرمیونها یا بوزونها کوانتومی بدون برهم‌کنشی از معادله حالت $pV = nRT$ پیروی می‌کنند؟ پاسخ منفی است. برای یافتن علت این قضیه، به تمرینهای ۴-۱۸ الی ۴-۲۰ مراجعه کنید. دلیل این امر آن است که، حتی در غیاب برهم‌کنشهای بین ذره‌ای، سرشت کوانتوم مکانیکی نامتمایز بودن ذره، حاکی از وجود همبستگیهای بین ذره‌ای است. بدین ترتیب، در حالی که همبستگیهای بین اعداد اشغال مختلف، با آمار بوز-اینشتین و فرمی-دیراک حذف می‌شوند، همبستگیهای بین ذره‌ای در میان ذرات نامتمایز، همچنان ناصفر باقی می‌مانند. اما، این همبستگیها هم در حد کلاسیکی حذف می‌شوند.

۴-۸ گاز رقیق متشکل از اتمها

اکنون به عنوان توضیحی بیشتر، گازی متشکل از اتمها را در نظر می‌گیریم و تلاش می‌کنیم که ساختار داخلی این ذرات را از نظر بگذرانیم. حالت یک اتم را به صورت زیر مشخص می‌کنیم



انتقالهای مرکز جرم، با ساختار داخلی (توصیف شده با n و v) جفت نشده‌اند، و با تقریب خوب، درجه آزادی هسته‌ای و الکترونی جفت نشده هستند (به طوری که n و v اعداد کوانتومی تقریباً خوب هستند). بدین ترتیب

$$\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \exp(-\beta \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m)}_{q_{\text{انتقال}}(T, V)} \underbrace{\sum_{n, \nu} \exp(-\beta \varepsilon_{n\nu})}_{q_{\text{داخلی}}(T)}$$

که $\varepsilon_{n\nu}$ ، انرژی حالت داخلی (n, ν) را به دست می‌دهد. [توجه: می‌گویند $q_{\text{داخلی}}(T)$ از حجم V مستقل است. چرا؟]. فرض می‌کنیم ε_{00} انرژی پایه را نشان دهد. در این صورت

$$q_{\text{داخلی}}(T) = e^{-\beta \varepsilon_{00}} \sum_{n, \nu} \exp[-\beta(\varepsilon_{n\nu} - \varepsilon_{00})]$$

برای بسیاری از اتمها، انرژیهای برانگیزش داخلی، در مقایسه با $k_B T$ بسیار بزرگ‌اند (مثلاً هرگاه $T \approx 10000 \text{ K}$ باشد، آنگاه یک eV متناظر است با $k_B T$) برای این وضعیت، تنها جمله‌هایی که به نحو چشمگیری در جمع سهم‌اند، جمله‌هایی هستند که انرژی آنها با ε_{00} یکی است. بنابراین

$$\begin{aligned} q_{\text{داخلی}}(T) &\approx e^{-\beta \varepsilon_{00}} \times (\text{واگنی تراز پایه}) \\ &= e^{-\beta \varepsilon_{00}} g_0^{(\text{هسته})} g_0^{(\text{الکترون})} \end{aligned}$$

که $g_0^{(\text{هسته})}$ و $g_0^{(\text{الکترون})}$ به ترتیب واگنی تراز پایه حالت‌های هسته‌ای و حالت‌های الکترونی‌اند. اگر بپذیریم که تنها درجه‌های آزادی اسپینی در هسته اهمیت دارند، در این صورت

$$g_0^{(\text{هسته})} = (2I + 1)$$

که در آن I عدد کوانتومی اسپینی کل هسته است. ترکیب همه این فرمولها، منجر می‌شود

$$\begin{aligned} -\beta A &= \ln[(N!)^{-1} q_{\text{انتقال}}^N(T, V) q_{\text{داخلی}}^N(T)] \\ &= -\beta N \varepsilon_{00} + N \ln[g_0 (2I + 1)] + \ln[(N!)^{-1} q_{\text{انتقال}}^N(T, V)] \end{aligned}$$

ضریب متضمن $q_{\text{انتقال}}(T, V)$ ، در مثال قبلی، را هنگام مطالعه ذرات بدون ساختار تحلیل کردیم. توجه کنید که ساختار داخلی، انرژی و آنتروپی گاز را تحت تأثیر قرار می‌دهد، اما در فشار تأثیری ندارد.

قبل از خاتمه بحث اتمها، می‌ارزد که به این معما اندیشه‌کنیم: ترازهای انرژی الکترونی اتم هیدروژن

عبارت‌اند از

$$\varepsilon_n = -(\varepsilon_0 / n^2), \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

بنابراین

$$q_{\text{داخلی}}(T) = g_1 e^{\beta \varepsilon_0} + g_2 e^{\beta \varepsilon_0 / 2} + g_3 e^{\beta \varepsilon_0 / 3} + \dots + g_n e^{\beta \varepsilon_0 / n} + \dots$$

که g_n ، واگنی $(n - 1)$ ام تراز انرژی الکترونی است. واضح است که $g_n \geq 1$ ، و به‌ازای مقادیر به‌اندازه‌ی کافی بزرگ n ، جمله‌ی n ام می‌شود g_n . پس، این سری واگراست! چگونه می‌توان این مشکل را حل کرد؟

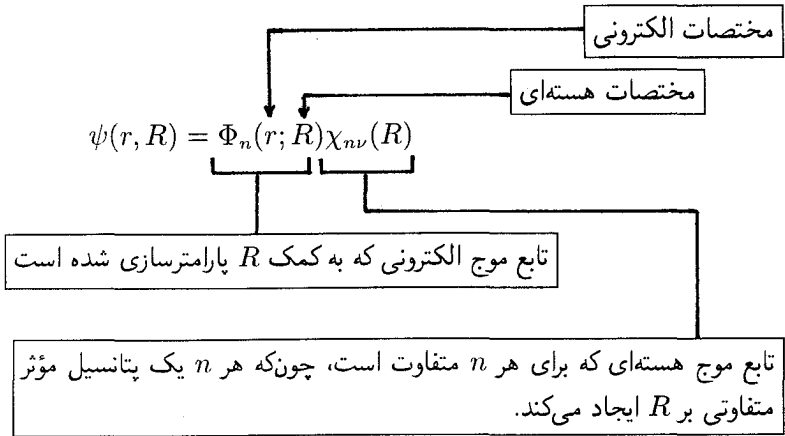
تمرین ۴-۱۱ پرسش بالا را پاسخ دهید. [راهنمایی: بسط فضایی متوسط تابع موج الکترونی برای هیدروژن را به عنوان تابعی از n در نظر بگیرید.] ■

۹-۴ گاز رقیق متشکل از مولکولهای دواتمی

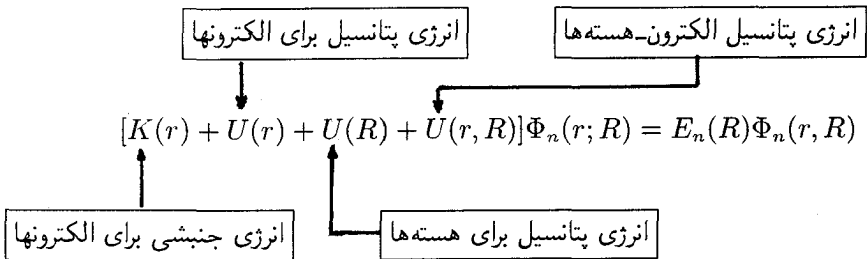
اکنون خواص گرمایی گازی متشکل از گونه‌های مولکولی را بررسی می‌کنیم. انرژی داخلی مولکولها، شامل حرکت‌های ارتعاشی و دورانی، و همچنین درجه‌های آزادی اسپین هسته و الکترونی است. برای اینکه به این حرکتها پردازیم، از تقریب بورن-اپنهایمر بهره می‌گیریم. در این تقریب فرض می‌شود، معادله شرودینگر برای مولکول با هسته‌هایی ثابت در جای خود، حل شده باشد. به‌ازای هر حالت الکترونی، انرژی متفاوتی در هر آرایش هسته‌ای وجود خواهد داشت. انرژی الکترونی به عنوان تابعی از مختصات هسته‌ای، یک پتانسیل مؤثر (با میانگین الکترونی) برای هسته تشکیل می‌دهد (قضیه فاینمن-هلمن). این پتانسیل، سطح بورن-اپنهایمر نامیده می‌شود. به‌ازای هر حالت الکترونی، یک سطح متفاوت وجود دارد. حالت‌های چرخشی و ارتعاشی هسته‌ها، به کمک حل معادله شرودینگر برای هسته در این پتانسیلهای مؤثر، تعیین می‌شوند.

برای اینکه این طرح دقیق باشد، باید این امر مصداق پیدا کند که حرکت الکترونی در مقایسه با حرکت هسته‌ای چندان سریع است که بتوان از انرژی جنبشی هسته‌ای هنگام تعیین تابع موج الکترونی چشمپوشید. می‌توان نشان داد که تقریب بورن-اپنهایمر، در حد $m_e/M \rightarrow 0$ که در آن m_e جرم یک الکترون، و M جرم یک هسته است، کلاماً دقیق می‌شود. البته که این کسر هرگز صفر نمی‌شود، اما به اندازه‌ای که این تقریب در اغلب اوقات برقرار باشد، کوچک است. این موضوع هم باید صادق باشد که هیچ دو انرژی بورن-اپنهایمر، در هیچ آرایش هسته‌ای دستیافتنی، به یکدیگر نزدیک نباشند. اگر سطوح بورن-اپنهایمر به یکدیگر نزدیک شوند، اختلال‌های کوچک ناشی از حرکت‌های هسته‌ای (یعنی، انرژی جنبشی هسته‌ای) باعث فروپاشی تقریب خواهند شد.

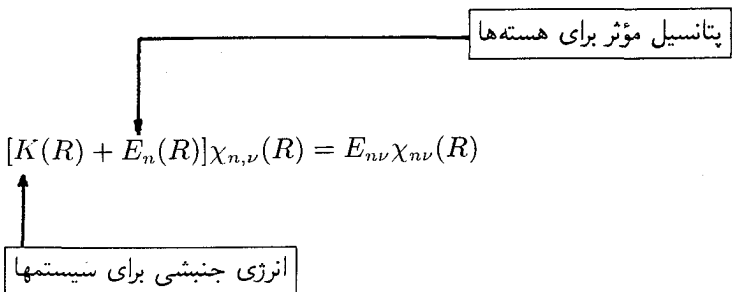
در تقریب بورن-اپنهايمر تابع موج یک مولکول دو اتمی به صورت زیر است



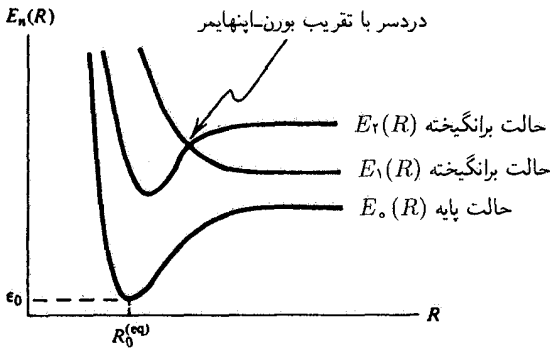
با این شکل، طرح توصیفی بالا عبارت است از: (۱) $\Phi_n(r, R)$ را از صورت زیر محاسبه می‌کنیم



(۲) $\chi_{n\nu}(R)$ را از صورت زیر تعیین می‌کنیم



تمرین ۴-۱۲ تحقیق کنید که این شگرد، جواب صحیح معادله شرودینگر را به شرطی برای مولکول به دست می‌دهد که انرژی جنبشی الکترونها بسیار بزرگتر از انرژی جنبشی هسته‌ها باشد.



شکل ۴-۴ پتانسیلهای فرضی بورن-اینهایمر برای مولکول دو اتمی.

چرا در موضعی که در شکل ۴-۴ مشخص کرده‌ایم، ”دردسر“ وجود دارد؟

در شکل ۴-۴ تصویری نموداری از میانگین پتانسیلهای الکترونی (یعنی، سطوح بورن-اینهایمر) را مشاهده می‌کنید. با تقریب بورن-اینهایمر می‌نویسیم

$$q_{\text{داخلی}}(T) = \sum_{n,\nu} \langle n, \nu | \exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{داخلی}}] | n, \nu \rangle$$

$$= \sum_{\nu} \left\{ \langle \chi_{0\nu} | \exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{موت}}^{(0)}(R)] | \chi_{0\nu} \rangle \right.$$

$$\left. + \langle \chi_{1\nu} | \exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{موت}}^{(1)}(R)] | \chi_{1\nu} \rangle + \dots \right\}$$

که در آن $\mathcal{H}_{\text{موت}}^{(n)}(R)$ هامیلتونی مؤثر (میانگین الکترونی) برای مختصات هسته‌ای، R ، است، در صورتی که مولکول در n امین حالت الکترونی باشد، یعنی داشته باشیم $\mathcal{H}_{\text{موت}}^{(n)}(R) = K(R) + E_n(R)$. هرگاه، جز حالت الکترونی پایه، از سایر حالتها چشم‌پوشیم، داریم

$$q_{\text{داخلی}}(T) \approx g_0 e^{-\beta \epsilon_0} \sum_{\nu} \exp[-\beta (E_{0\nu} - \epsilon_0)]$$

علاوه بر این، حرکت‌های ارتعاشی و چرخشی هسته را جفت نشده فرض می‌کنیم. این فرض، به سبب عدم انطباق در مقیاس‌های زمانی، غالباً تقریب خوبی است (معمولاً ارتعاشها بسیار

سریعتر از چرخشها هستند). بنابراین، مدل حرکتهای هسته‌ای در پتانسیل مؤثر $E_0(R)$ را به صورت حرکتهای نوسانی هماهنگ چرخنده صلب تلقی خواهیم کرد، در آن صورت داریم

$$E_{0,v} - \varepsilon_0 \approx \underbrace{\left(\frac{1}{2} + v\right) \hbar \omega_0}_{\text{انرژی ارتعاشی غیرواگن}} + \underbrace{J(J+1) \hbar^2 / 2I_0}_{\text{انرژی چرخشی واگن (2J+1)}}$$

$v = 0, 1, 2, \dots$ و $J = 0, 1, 2, \dots$. در اینجا، ω_0 و I_0 ، به ترتیب بسامد اصلی و گشتاور لختی، مربوط به پتانسیل بورن-اپنهايمر حالت پایه هستند. یعنی، داریم: $I_0 = \mu_0 (R^{(eq)})^2$ و

$$\omega_0^2 = \mu^{-1} [\partial^2 E_0(R) / \partial R^2]_{R=R_0(eq)}$$

که در آن $\mu = [(1/m_A) + (1/m_B)]^{-1}$ ، جرم کاهش یافته دو هسته است.

در این مرحله، به نظر می‌رسد که باید فقط روی J و v جمع بیندیم تا (T) داخلی q را به دست آوریم. با این وصف، اگر مولکول مورد نظر هم هسته‌ای باشد، در اینجا نکته ظریفی وجود دارد. در آن صورت باید مراقب بود که فقط روی آن حالتها مجموع‌یابی کرد که، بسته به اینکه هسته‌ها به ترتیب فرمیون یا بوزون باشند، در تبادل هسته‌ها فردند یا زوج. در حد کلاسیکی، این محدودیت منجر به تقسیم به یک عدد تقارن می‌شود که هرگاه قایل به تمایز بین آرایشهای $1-2$ و $2-1$ شویم، اضافه شماری حالتها را منظور می‌کند. در بررسی که از این پس می‌کنیم، از این نتیجه کلاسیکی استفاده خواهیم کرد.^۱

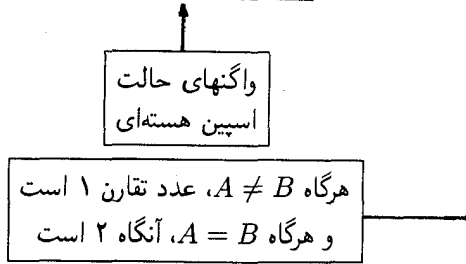
بنابراین، با استفاده از نتیجه کلاسیکی می‌رسیم به

۱. برای مراجعه به بحث کوانتوم مکانیکی این مبحث، مثلاً مراجعه کنید به

McQuarrie, *Statistical Mechanics* (sec. 6.5).

Hill, *Introduction to statistical Thermodynamics* (sec. 22.8).

$$q_{\text{داخلی}}(T) \approx g_0 e^{-\beta \varepsilon_0} (\nu I_A + 1)(\nu I_B + 1) q_{\text{چرخش}} q_{\text{ارتعاش}} / \sigma_{AB}$$



که

$$q_{\text{چرخش}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (\nu J + 1) \exp[-J(J + 1)\beta \hbar^2 / 2I_0]$$

و

$$q_{\text{ارتعاش}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{1}{2} + v\right) \beta \hbar \omega_0\right]$$

سهام ارتعاشی تابع پارش، $q_{\text{ارتعاش}}(T)$ ، به کمک سری هندسی محاسبه می‌شود.

$$q_{\text{ارتعاش}}(T) = [\exp(\beta \hbar \omega_0 / 2) - \exp(-\beta \hbar \omega_0 / 2)]^{-1}$$

■

تمرین ۴-۱۳ این نتیجه را به دست آورید.

به دست آوردن سهم چرخشی دشوارتر است. می‌توان به کمک سری اولر-مک‌لورن مجموع‌یابی را به یک انتگرال تبدیل کرد، به شرطی که فاصله بین ترازهای چرخشی، در مقایسه با $k_B T$ کوچک باشد. این شرط معمولاً (به استثنای مورد هیدروژن) برقرار است. بنابراین

$$q_{\text{چرخش}}(T) \approx \int_0^{\infty} dJ (\nu J + 1) \exp[-J(J + 1)\beta \hbar^2 / 2I_0] = T / \theta_{\text{چرخش}}$$

که در آن، تساوی آخری از تعویض متغیرهای انتگرال‌گیری، از J ، به $J(J + 1)$ ، حاصل شده، و چرخش θ ، دمای چرخشی، $k_B \theta = \hbar^2 / 2I_0$ ، است.

تمرین ۴-۱۴* با استفاده از سری اویلر-مکلورن نشان دهید،

$$\blacksquare \quad q_{\text{چرخش}}(T) = \frac{T}{\theta_{\text{چرخش}}} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_{\text{چرخش}}}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_{\text{چرخش}}}{T} \right)^2 + \dots \right]$$

این نتایج را می‌توان با عبارت زیر ترکیب کرد

$$q_{\text{انتقال}}(T, V) = V \left[\frac{2\pi M}{\beta h^2} \right]^{3/2}, \quad M = m_A + m_B$$

بدینسان، می‌رسیم به

$$\begin{aligned} & -[\beta A(N, V, T)]_{\text{گاز کامل دو اتمی}} \\ & \approx -N \ln N + N + N \ln V \\ & \quad + \frac{3}{2} N \ln(2\pi M k_B T / h^2) \\ & \quad + N \ln q_{\text{داخلی}}(T) \end{aligned}$$

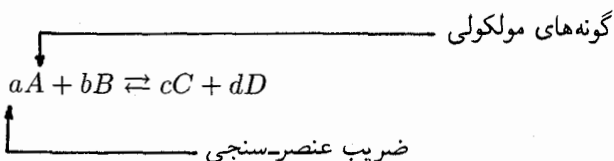
با

$$\begin{aligned} q_{\text{داخلی}}(T) & \approx g_0 e^{-\beta \varepsilon_0} (2I_A + 1)(2I_B + 1) \sigma_{AB}^{-1} \\ & \quad \times (T/\theta_{\text{چرخش}}) [\exp(\beta \hbar \omega_0 / 2) - \exp(-\beta \hbar \omega_0 / 2)]^{-1} \end{aligned}$$

این معادلات نظریهٔ مربوط به خواص ترمودینامیکی گازهای مولکولی را فراهم می‌آورند.

۴-۱۰ تعادلهای شیمیایی در گازها

فرمولهایی که برای توابع پارش فازگازی به‌دست آورده‌ایم، در میان بسیاری از کاربردهای ممکن، می‌توانند در محاسبهٔ مقادیر ثابت تعادل شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند. اما جا دارد که نخست نمادگذاری مناسب و مقدمات ترمودینامیکی را جا بیندازیم. واکنش زیر را در نظر می‌گیریم



این عبارت را می‌توان به صورت موجزتر زیر نوشت

$$^{\circ} = \sum_{i=1}^r \nu_i X_i$$

که ν_i ضریب واکنش است. یعنی، $\nu_1 = c$ ، $\nu_2 = d$ ، $\nu_3 = -a$ ، $\nu_4 = -b$ ، $\nu_5 = c$ ، $X_1 = C$ ، $X_2 = D$ ، $X_3 = A$ ، $X_4 = B$ ، $X_5 = B$ در تغییرات تعداد مول، یک محدودیت ناشی از استوکیومتری بروز می‌کند

$$\Delta n_A = (b/a)^{-1} \Delta n_B = -(c/a)^{-1} \Delta n_C = -(d/a)^{-1} \Delta n_D$$

به این ترتیب، جابه‌جایی مجازی مرتبه اول برای انرژی داخلی ناشی از ورودهای تعداد مول، به این قرار خواهد بود

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_{i=1}^r \mu_i \delta n_i \\ &= \delta n_A [\mu_A + (b/a)\mu_B - (c/a)\mu_C - (d/a)\mu_D] \end{aligned}$$

در نتیجه، شرط تعادل $^{\circ} = (\Delta E)_{S,V,n} > 0$ ، حاکی از آن است که

$$^{\circ} = \mu_A + (b/a)\mu_B - (c/a)\mu_C - (d/a)\mu_D$$

یا به عبارت کلی‌تر

$$^{\circ} = \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i$$

که در آن، ۱، ۲، ...، r مؤلفه‌های دخیل در یک واکنش شیمیایی تعادل هستند. این شرط، متضمن مطالب فراوانی در باب ترکیب واکنشگرها و فراورده‌ها در تعادل است. برای توضیح بیشتر، کمیت γ را به کمک معادله زیر تعریف می‌کنیم

$$\beta \mu_i = \ln \rho_i \gamma_i, \quad \rho_i = N_i/V$$

در این صورت، در تعادل شیمیایی داریم

$$\begin{aligned} \circ &= \sum_{i=1}^r \nu_i \ln \rho_i \gamma_i \\ &= \ln \prod_{i=1}^r (\rho_i \gamma_i)^{\nu_i} \end{aligned}$$

بنابراین

$$K \equiv \prod_{i=1}^r (\rho_i)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^r (\gamma_i^{-1})^{\nu_i}$$

که آنرا قانون کنش جرم می‌گویند.

برای آنکه جلوتر برویم، باید یک عبارت مولکولی برای μ_i ، و از این رو برای γ_i ، تعیین کنیم. در تقریب گاز کامل کلاسیکی، تابع پارش آمیزه‌ای r مؤلفه‌ای بدین صورت است

$$Q(\beta, V, N_1, \dots, N_r) = \frac{1}{N_1!} \frac{1}{N_2!} \cdots \frac{1}{N_r!} q_1^{N_1} q_2^{N_2} \cdots q_r^{N_r}$$

که $q_i = q_i(\beta, V)$ تابع پارش تک‌ذره است. بنابراین

$$\beta A = -\ln Q = \sum_{i=1}^r [\ln N_i! - N_i \ln q_i]$$

در نتیجه

$$\begin{aligned} \beta \mu_i &= (\partial \beta A / \partial N_i)_{\beta, V, N_j} \\ &= \ln N_i - \ln q_i \end{aligned}$$

اما داریم

$$q_i = (V/\lambda_i^3) q_i^{(\text{داخلی})}$$

که برای گونه i ، همان $q_i^{(\text{داخلی})}(T)$ در بخش قبلی است، و عبارت

$$\lambda_i = h/\sqrt{2\pi m_i k_B T}$$

برای ذره‌ای به جرم m_i ، "طول موج گرمایی" است. از این رو داریم

$$\beta \mu_i = \ln[\rho_i(\lambda_i^3 / q_i^{(داخلی)})]$$

به این ترتیب، شناسایی γ_i میسر می‌شود، و مقدار ثابت تعادل عبارت خواهد بود از

$$K = \prod_{i=1}^r [q_i^{(داخلی)} / \lambda_i^3]^{\nu_i}$$

ثابت تعادل تابعی از دماست، زیرا هر دو کمیت $q_i^{(داخلی)}$ و λ_i تابع دمایند. این فرمول اخیر، یکی از اولین پیروزیهای مکانیک آماری به‌شمار می‌آید، چرا که عبارتی مولکولی برای ثابت تعادل که در قانون کنش جرم بروز می‌کند، به‌دست می‌دهد.

تمرینهای اضافی

۱۵-۴ یک فرایند ایزومری شدن، به قرار زیر، را در نظر می‌گیریم



که A و B حالت‌های ایزومر مختلف یک مولکول را بیان می‌کنند. فرض کنید این فرایند در یک گاز رقیق صورت می‌گیرد، و $\Delta \varepsilon$ ، تفاضل انرژی بین حالت A و حالت B است. بنابر قانون توزیع بولتزمن، نسبت تعادلی جمعیت‌های A و B از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$\langle N_A \rangle / \langle N_B \rangle = (g_A / g_B) e^{-\beta \Delta \varepsilon}$$

که g_A و g_B به ترتیب واگنی حالت‌های A و B هستند. نشان دهید که چگونه همین نتیجه از شرط تعادل‌های شیمیایی، $\mu_A = \mu_B$ ، به‌دست می‌آید.

۱۶-۴ سیستم توصیف شده در تمرین ۱۵-۴ را در نظر بگیرید. تابع پارش بندادی عبارت است از

$$Q = \frac{1}{N!} q^N$$

که N تعداد کل مولکولها، و q مجموع وزندار بولتزمن روی همه حالت‌های تک مولکول، از هر دو مولکولی است که به ایزومرهای نوع A و به ایزومرهای نوع B وابسته‌اند.

(الف) نشان دهید که می‌توان مجموع را پارش کرد و نوشت

$$Q = \sum_P \exp[-\beta A(N_A, N_B)]$$

که

$$-\beta A(N_A, N_B) = \ln[(N_A! N_B!)^{-1} q_A^{N_A} q_B^{N_B}]$$

و \sum_P روی همه پارشهای N مولکول به N_A مولکول از نوع A ، و N_B مولکول از نوع B ، صورت می‌پذیرد. عبارت q_A از جمع‌بندی وزندار روی حالت‌های ایزومر A ، و q_B هم به نحو مشابهی تعریف می‌شود.

(ب) نشان دهید که شرط تعادلهای شیمیایی، معادل با یافتن پارشی است که انرژی آزاد بولتزمن را کمینه می‌کند

$$(\partial A / \partial \langle N_A \rangle) = (\partial A / \partial \langle N_B \rangle) = 0$$

البته تحت این قید که $\langle N_A \rangle + \langle N_B \rangle = N$ ثابت است.

۱۷-۴ برای سیستم توصیف شده در تمرینهای ۱۵-۴ و ۱۶-۴ تابع پارش بندادی به این صورت

است

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\substack{N_A, N_B \\ (N_A + N_B = N)}} q_A^{N_A} q_B^{N_B} / N_A! N_B! \\ &= (q_A + q_B)^N / N! \end{aligned}$$

نشان دهید که داریم

$$\begin{aligned} \langle N_A \rangle &= q_A (\partial \ln Q / \partial q_A)_{q_B, N} \\ &= N q_A / (q_A + q_B) \end{aligned}$$

این نتیجه، و فرمول مشابهی برای $\langle N_B \rangle$ را به کار برید و نشان دهید که $\langle N_A \rangle / \langle N_B \rangle = q_A / q_B$. سپس کم و زیاد شدن نسبت به این مقادیر میانگین را بررسی کنید. متوسط افت و خیز مربعی، $(N_A - \langle N_A \rangle)^2$ ، را به صورت عبارتی از مجموعهای وزندار مربوطه بنویسید، و نشان دهید

$$\begin{aligned} \langle [N_A - \langle N_A \rangle]^2 \rangle &= q_A (\partial \langle N_A \rangle / \partial q_A)_{q_B, N} \\ &= \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle / N \end{aligned}$$

عبارت مشابهی هم برای افت‌وخیزهای N_B به‌دست آورید.

۱۸-۴ الف) نشان دهید که فشار یک گاز کامل متشکل از فرمیونهای بدون ساختار از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

که $z = \exp(\beta\mu)$

$$\lambda = (2\pi\beta\hbar^2/m)^{1/2}$$

و m جرم ذره است، همچنین

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} z^l / l^{5/2} \end{aligned}$$

و پتانسیل شیمیایی با چگالی متوسط

$$\rho = \langle N \rangle / V$$

با رابطه زیر مربوط می‌شود

$$\rho \lambda^3 = f_{3/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} z^l / l^{3/2}$$

(ب) به همین روال، نشان دهید که انرژی داخلی، $\langle E \rangle$ ، از رابطه زیر پیروی می‌کند

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} pV$$

۱۹-۴ گاز فرمی کامل در تمرین ۱۸-۴ را، در دمای بالا و/ یا در سیستم چگالی پایین ($\rho \lambda^3 \ll 1$) را در نظر بگیرید.

(الف) نشان دهید

$$z = \rho\lambda^2 + (\rho\lambda^2)^2 / 2\sqrt{2} + \dots$$

(ب) با استفاده از این نتیجه و توزیع فرمی برای $\langle n_p \rangle$ ، توزیع ماکسول-بولتزمن، به قرار زیر، را به دست آورید

$$\langle n_p \rangle \approx \rho\lambda^2 e^{-\beta\varepsilon_p}$$

که در آن p نمایندهٔ تکانه و $\varepsilon_p = p^2/2m$.

(ج) نشان دهید که طول موج گرمایی، λ ، را می‌توان یک طول موج دوبروی متوسط تلقی کرد، زیرا

$$\lambda \sim h/\langle |p| \rangle$$

(د) نشان دهید

$$\beta p / \rho = 1 + \rho\lambda^2 / (2)^{5/2} + \dots$$

چرا یک مقدار متناهی $\rho\lambda^2$ ، به تخطی از قانون گاز کامل کلاسیکی می‌انجامد؟ چرا باید انتظار داشت که انحرافهای کوانتومی، به‌ازای $\rho\lambda^2 \rightarrow 0$ ، ناپدید (صفر) شوند؟
 ۴-۲۰ حال، گاز فرمی کامل در تمرین ۴-۱۸ را در دمای پایین و یا در چگالی بالا، ($\rho\lambda^2 \gg 1$)، در نظر بگیرید.

(الف) نشان دهید

$$\rho\lambda^2 = f_{3/2}(z) \approx (\ln z)^{3/2} / 4 / 3\sqrt{\pi},$$

و از آنجا که

$$z \approx e^{\beta\varepsilon_F},$$

که

$$\varepsilon_F = (\hbar^2/2m)(6\pi^2\rho)^{2/3}$$

[راهنمایی: از نمایش انتگرالی]

$$f_{r/r}(z) = (\sqrt{\pi})^{-1} \int_0^{\infty} dx x^r (z^{-1} e^{x^2} + 1)^{-1}$$

[استفاده کنید.]

(ب) نشان دهید

$$p = 2\varepsilon_F \rho / \Omega [1 + O(k_B^2 T^2 / \varepsilon_F^2)]$$

از این رو، فشار در $T = 0$ ، صفر نمی‌شود. چرا؟

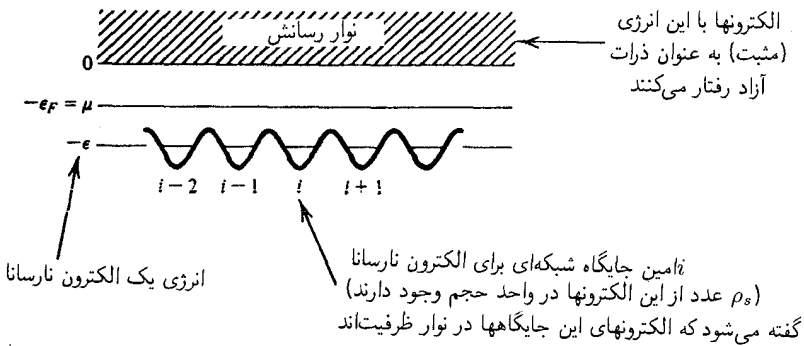
۲۱-۴ در این مسئله، مدلی برای نیمرساناها را بررسی می‌کنیم که بر پایهٔ تقریب گاز کامل فرمی برای الکترون‌ها استوار است. نگرش طرحوارهٔ ما به این سیستم، را در شکل ۵-۴ مشاهده می‌کنید. هم ε_F و هم $\varepsilon - \varepsilon_F$ در مقایسه با $k_B T$ بزرگ‌اند.

(الف) نشان دهید که چگالی الکترون متوسط، $\rho = \langle N \rangle / V$ ، از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\rho = 2(\rho_s) [e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1]^{-1} + [2 / (2\pi)^3] \int d\mathbf{k} [e^{\beta(\varepsilon_k + \varepsilon_F)} + 1]^{-1}$$

که در آن $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m_e$. در عبارت بالا، جملهٔ اول، تراکم متوسط الکترون‌ها در جایگاه‌های شبکه‌ای را نشان می‌دهد، و جملهٔ دوم نمایانگر تراکم در نوار رسانش است. (ب) با توجه به اینکه $\beta \varepsilon_F \gg 1$ و $\beta(\varepsilon - \varepsilon_F) \gg 1$ ، نشان دهید که

$$pn = (\rho_s / \lambda^3) 4e^{-\beta\varepsilon}$$



شکل ۵-۴ مدل نیمرساناها.

که λ ، طول موج گرمایی برای یک الکترون است، p چگالی متوسط جایگاههای شبکه‌ای پر نشده، و n چگالی الکترونها در نوار رسانش است. این رابطه، در حکم قانون کنش جرم برای نیمرساناهاست، زیرا که سمت راست نقش یک مقدار ثابت تعادل برای حاصلضرب غلظتهای متغیر در سمت چپ را بازی می‌کند.

۲۲-۴ یک گاز کامل از اتمهای آرگون را در تعادل با اتمهای آرگون در نظر بگیرید که یک سطح مستوی آنها را جذب سطحی کرده است. در هر واحد مساحت از سطح، تعداد ρ_s جایگاه وجود دارد که اتمها در آنها می‌توانند جذب سطحی شوند، و در این جذب سطحی، انرژی آنها به‌ازای هر اتم ϵ - است. فرض می‌گیریم که ذرات رفتار کلاسیکی دارند (آیا این تقریب خوبی در فشار یک اتمسفر و دمای 300 K است؟) نشان دهید

$$(\rho_s / \rho_g) = \rho_s \lambda^3 e^{\beta \epsilon}$$

که λ طول موج گرمایی برای یک اتم آرگون، $\rho_g = \beta p$ چگالی فازگازی، و جذب شده ρ_s تعداد اتمهای جذب شده در واحد مساحت است. [راهنمایی: در تعادل فازی، پتانسیلهای شیمیایی مساویند. به‌علاوه، چنانکه در بخش ۴-۱۰ هم آمد، $\beta \mu$ در فازگازی برابر است با $[\ln \rho \lambda^3]$ به تشابه بین این نتیجه کلاسیکی و نتیجه به‌دست آمده در تمرین ۴-۲۱ دقت و آنرا تفسیر کنید.

۲۳-۴ الف) ثابت کنید که اگر ویژه انرژیهای یک سیستم را بتوان به‌صورت عبارتی از مجموع سهمهای $E = E_A + E_B + E_C$ (مانند، انرژی الکترونی، انرژی ارتعاشی، انرژی چرخشی) نوشت، گرمای ویژه هم می‌تواند به صورت $C_V = C_V^{(A)} + C_V^{(B)} + C_V^{(C)}$ نوشته شود. به علاوه، نشان دهید که گرمای ویژه مستقل از انرژی نقطه صفر است.

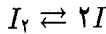
ب) با این فرض، که فقط سه حالت الکترونی عمده وجود دارند، و انرژیها و واگنیهای آنها به‌صورت $\epsilon_0, \epsilon_1, g_0; \epsilon_2, g_1; \epsilon_3, g_2$ داده شده‌اند، عبارتی برای گرمای ویژه الکترونی به‌دست آورید.

ج) با علم به اینکه انرژیهای لازم برای گذارهای الکترونی، تقریباً با نور فرابنفش ($\sim 50000\text{ K}$) متناظر است، نشان دهید که چگونه گرمای ویژه محاسبه شده دمای اتاق برای یک مولکول دو اتمی، در صورت چشمپوشی کامل از درجه‌های آزادی الکترونی، تغییر خواهد کرد.

د) نشان دهید که چگونه آنتروپی دمای اتاقی همان مولکول در این دو مورد یاد شده، تغییر خواهد کرد.

۲۴-۴ ضمن بیان همه فرضهای لازم، آنتروپی و C_p (برحسب واحد کالری بر مول و درجه) برای HBr را در فشار یک اتمسفر و دمای 25°C ، با این داده که $3700\text{ K} = \hbar\omega/k_B$ و $121\text{ K} = \hbar^2/2Ik_B$ محاسبه کنید. در اینجا $\hbar\omega$ ، فاصله انرژی بین حالت پایه و نخستین حالت ارتعاشی برانگیخته در HBr ، و I گشتاور اینرسی HBr در حالتهای الکترونی و ارتعاشی پایه است. حالت الکترونی پایه برای HBr غیرواگن است.

۲۵-۴ ثابت تعادل K را برای واکنش زیر محاسبه کنید



در صورتی‌که در فازگازی رقیق در دمای $T = 1000\text{K}$ روی دهد.^۱

۲۶-۴ یک گاز تک مؤلفه‌ای متشکل از ذرات بدون ساختار کلاسیکی بدون برهم‌کنش به جرم m و در دمای T را در نظر بگیرید.

(الف) تابع پارشی بزرگ بندادی، Ξ ، را برای این سیستم به صورت تابعی از حجم، V ، دما، و پتانسیل شیمیایی μ حساب کنید. نتیجه حاصل باید شبیه باشد با

$$\Xi = \exp(zV)$$

که z تابعی از T و μ است.

(ب) با استفاده از نتیجه قسمت (الف)، فشار، p ، را به صورت تابعی از T و چگالی ذره متوسط، ρ ، تعیین کنید.

(ج) برای یک سی‌سی از گاز در STP (شرایط متعارفی) ریشه میانگین مربعی نسبی افت‌وخیزهای چگالی، $\{[(\delta\rho)^2]/\rho^2\}^{1/2}$ را محاسبه کنید.

(د) احتمال مشاهده یک افت‌وخیز خودبه‌خودی، در یک سی‌سی از این گاز در STP را که برایش چگالی لحظه‌ای از میانگین آن به نسبت یک در 10^6 تفاوت می‌کند، حساب کنید.

کتابشناسی

مطالبی که در این فصل آمد در تمام کتابهای درسی مقدماتی یافت می‌شوند. مراجع آخر فصل ۳ در اینجا نیز مفیدند.

بحث حد کلاسیکی-گذار از مکانیک کوانتومی به مکانیک آماری کلاسیکی-نسبت به بحثی که در اینجا با سایر مباحث مقدماتی این موضوع یافت می‌شوند، سزاوار بررسی و بحث کاملتری است. شاید در بهترین بررسیها از فرمولبندی انتگرال مسیر فاینمن در نظریه کوانتومی، سود جویند. مقدمه مفیدتری بر انتگرالهای مسیر در مکانیک آماری را در فصل ۳ از کتاب زیر خواهید یافت: R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Benjamin, Reading, Mass, 1972).

این، بحثی است پیرامون تقارن بسیاری از تابع موجهای ذره‌ای و اعداد اشغال مربوط به موضوع "کوانتش دوم"، که طرحواره نمادگذاری مفیدی به شمار می‌آید. این مبحث در فصل ششم کتاب فاینمن مورد بحث قرار گرفته است.

۱. از اطلاعات موجود در فصل ۸ کتاب زیر بهره بگیرید:

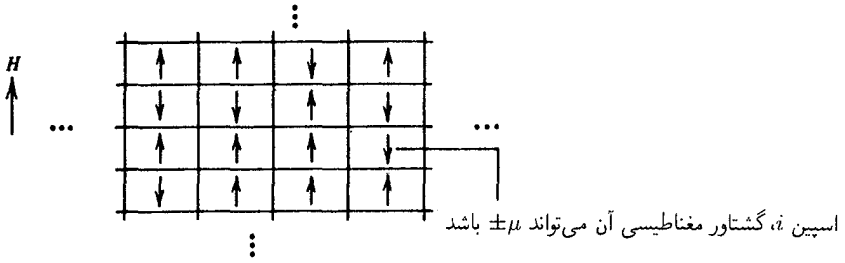


نظریه گذار فاز در مکانیک آماری

در فصل ۴ مثالهای متعددی را در خصوص گازهای کامل (ایده آل) — سیستمهایی که در آنها ذرات یا درجه‌های آزادی با یکدیگر برهم‌کنش ندارند، بررسی کردیم، اکنون، این رده مدل‌های ساده را کنار می‌گذاریم و وضعیتی را بررسی می‌کنیم که در آن برهم‌کنشهای بین ذره‌ای باعث همبستگی بین تعداد زیادی ذره می‌شوند. گذارهای فاز بارزترین جلوه برهم‌کنشهای بین ذره‌ای را به دست می‌دهند: بحث نظریه میکروسکوپیکی ما برای این نوع پدیده‌ها حول رده‌ای از مدل‌های شبکه‌ای ساده تمرکز خواهد یافت. اما، بیشتر آنچه بیان خواهیم کرد، حاوی مفاهیم ضمنی گسترده‌ای است که از این سیستم‌های خاص بسی فراتر می‌روند. به خصوص آنکه در زمینه مدل‌های شبکه‌ای، معنای پارامترهای نظم و تقارن شکسته بحث خواهیم کرد، و رهیافتهای عملی جامعی در بررسی سیستم‌های جفتیده یا بسیار همبسته با نظریه تحلیلی: نظریه میدان میانگین و نظریه گروه بازبهنجارش، عنوان خواهیم کرد. این مفاهیم و تکنیکهای توانا، در کلیه زمینه‌های علوم فیزیکی، نقشی محوری بازی می‌کنند.

۱-۵ مدل آیزینگ

سیستمی متشکل از N اسپین را که، مطابق شکل ۱-۵، روی یک شبکه آرایش یافته‌اند، در نظرمی‌گیریم. انرژی این سیستم در حالتی خاص، ν در حضور یک میدان مغناطیسی، H ، عبارت



شکل ۱-۵ اسپینها در یک شبکه.

است از

$$E_v = - \sum_{i=1}^N H \mu s_i + (\text{انرژی ناشی از برهم‌کنش بین اسپینها})$$

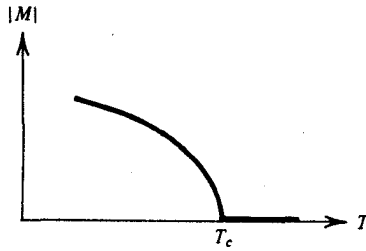
که $s_i = \pm 1$. یکی از مدل‌های ساده برای انرژی برهم‌کنش عبارت است از

$$-J \sum_{ij}' s_i s_j$$

که در آن J ثابت جفت‌شدگی خوانده می‌شود، و مجموع پریم‌دار تا روی زوج‌های نزدیکترین همسایه اسپینها گسترش پیدا می‌کند. سیستم اسپین با این انرژی برهم‌کنش را مدل آیزننگ می‌گویند. توجه کنید که هرگاه $J > 0$ ، از لحاظ انرژی یکسانی خوب است که اسپینهای همسایه هم‌مخت باشند. به این جهت، می‌توان انتظار داشت که در دماهای کاملاً پایین، این پایدارسازی به یک پدیده همیاری، به نام مغناطش خودبه‌خودی، منجر شود. یعنی، از طریق برهم‌کنشهای بین نزدیکترین همسایه‌ها، یک گشتاور مغناطیسی معین می‌تواند هم‌مختی اسپینهایی را که از اسپین معلومی از طریق یک فاصلهٔ ماکروسکوپیکی جدا شده‌اند، تحت تأثیر قرار دهد. این همبستگیهای بلندبرد بین اسپینها با یک نظم بلندبرد همراهند که در آن، شبکه، حتی در غیاب میدان مغناطیسی، دارای مغناطش خالص است. مغناطش

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^N \mu s_i$$

در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، H ، را مغناطش خودبه‌خودی می‌گویند. تا وقتی که دما به اندازهٔ کافی پایین (یا J به اندازهٔ کافی بالا) باشد، هیچ مغناطش خالصی وجود نخواهد داشت. بالاترین دمایی (دمای کوری یا دمای بحرانی) را که به ازای آن مغناطش غیرصفر می‌تواند وجود داشته باشد، با T_c نشان می‌دهیم. انتظاریک منحنی نظیر منحنی شکل ۲-۵ را داریم.



شکل ۲-۵ مغناطش خودبه‌خودی.

تمرین ۱-۵ نشان دهید به ازای مقادیر مثبت J و میدان صفر (یعنی، $H \rightarrow 0^+$) پایینترین انرژی برای مدل آیزینگ یا شبکه مکعبی عبارت است از

$$E_0 = -DNJ, \quad D = \text{تعداد بعد}$$

و این پایینترین انرژی ناظر بر همه اسپینهای همخط (همگی بالا، یا همگی پایین) است. [راهنمایی: شمار نزدیکترین همسایه‌ها برای هر اسپین معلوم، ۲، ۴، یا ۶، به ترتیب، در ۱، ۲، یا ۳ بعد است.] انرژی حالت پایه برای یک مدل آیزینگ دوبعدی با شبکه سه‌گوشه‌ای چقدر است؟ ■

تمرین ۲-۵ بزرگی مغناطش خودبه‌خودی یک مدل آیزینگ در دمای صفر را به دست آورید. ■

در صورتی که $T_c > 0$ ، سیستم دستخوش یک گذار از نظم به بی‌نظمی: یک گذار فاز، می‌شود. این سیستم مغناطیسی را چون از شاره‌ها ساده‌تر است بررسی می‌کنیم. ولی، خواهیم دید که گذار مغناطیسی خیلی شبیه گذارهای مایع-گاز، و بسیاری دیگر از فرایندهای مورد توجه، است. خواص ماکروسکوپیکی این شبکه مغناطیسی را می‌توان با این تابع پارش محاسبه کرد

$$Q(\beta, N, H) = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N = \pm 1} \exp \left[\beta \mu H \sum_{i=1}^N s_i + \beta J \sum_{ij} s_i s_j \right]$$

جمله مربوط به برهم‌کنش، مقادیر مختلف s_i را با هم جفت می‌کند، به طوری که مجموعهای

چندگانه تو در تو هستند. در یک شبکه یک بعدی

$$\begin{array}{cccccccc} \uparrow & \uparrow & \downarrow & \cdots & \uparrow & \downarrow & \downarrow & \cdots & \uparrow \\ 1 & 2 & 3 & \cdots & i-1 & i & i+1 & \cdots & N \end{array}$$

انرژی برهم‌کنش، تبدیل به یک مجموع روی یک تک شاخص عبارت است از

$$-J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1}$$

(که در آن از شرایط مرزی تناوبی بهره گرفته‌ایم؛ یعنی، $(N+1)$ امین اسپین، نخستین اسپین است). برای این مورد، مقدار تابع پارش را می‌توان به‌طور تحلیلی محاسبه کرد و (درمیدان صفر) به‌دست آورد

$$Q(\beta, N, 0) = [2 \cosh(\beta J)]^N$$

■ **تمرین ۳-۵** تحقیق کنید که این نتیجه به‌ازای مقادیر بزرگ N صادق است.

همچنین، بلافاصله ثابت می‌شود که مدل تک‌بعدی هیچ مغناطش خودبه‌خودی را در هیچ دمای متناهی (تمرین ۲۱-۵ را ببینید) پیشگویی نمی‌کند.

دلیل فیزیکی برای غیاب مغناطش خودبه‌خودی، با بررسی انرژیایی برانگیزش به حالت‌های نامنظم، به آسانی فهمیده می‌شود. مثلاً یکی از دو حالت پایه

$$\begin{array}{cccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \cdots & \uparrow & \uparrow & \cdots & \uparrow \\ 1 & 2 & & & \frac{N}{2} & & & N \end{array}$$

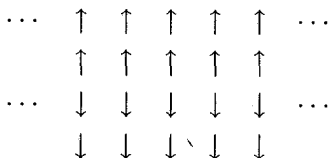
دارای یک انرژی $-NJ$ ، و یک مغناطش خالص بر ذره μ است. این یک حالت منظم است. حالت بی‌نظم

$$\begin{array}{cccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \cdots & \uparrow & \downarrow & \cdots & \downarrow \\ 1 & 2 & & & \frac{N}{2} & & & N \end{array}$$

با مغناطش صفر، دارای انرژی $J(-N+4)$ است. این تغییر کوچک انرژی، یعنی فقط یک قسمت در N ، برای پایدارسازی حالت منظم، کفایت نمی‌کند. در واقع، در سیستمی تک‌بعدی، مغناطش

خالص در هر ذره، باید به‌ازای همهٔ دماهای بالاتر از $T \sim J/Nk_B$ ، که در N ماکروسکوپیکی بسیار کوچک است، صفر شود.

اما، در سیستمی دوبعدی، انرژی برانگیزش به یک حالت نامنظم، بسیار بالاتر است مثلاً انرژی برای آرایش



$N^{1/2}$ از N قسمت بالاتر از انرژی آرایش کاملاً منظم است. این اختلاف انرژی می‌تواند برای پایداری یک حالت منظم کافی باشد.

در واقع، در حالت‌های دو و سه‌بعدی، گذار فاز از منظم به نامنظم را مدل آیزینگ به‌دست می‌دهد. اما، نشان دادن این امر بدیهی نیست و در واقع یکی از دستاوردهای مهم علم قرن بیستم است. در سالهای ۱۹۴۰، لارس اونهاگر نشان داد که تابع پارش برای مدل آیزینگ دوبعدی (در میدان صفر) عبارت است از

$$Q(\beta, N, 0) = [2 \cosh(\beta J) e^J]^N,$$

که در آن

$$I = (2\pi)^{-1} \int_0^\pi d\phi \ln \left\{ \frac{1}{2} [1 + (1 - \kappa^2 \sin^2 \phi)^{1/2}] \right\}$$

با

$$\kappa = 2 \sinh(2\beta J) / \cosh^2(2\beta J)$$

نتیجهٔ اونهاگر حاکی از آن است که انرژی آزاد مربوط به این تابع پارش غیر تحلیلی است. به‌علاوه، می‌توان نشان داد که یک مغناطش خودبه‌خودی به‌ازای کلیهٔ دماهای پایین‌تر از

$$T_c = 2.269 J / k_B$$

[T_c جواب معادله $\sinh(2J/k_B T_c) = 1$ است] وجود دارد. اوتزاگر دریافت که در نزدیکیهای این دما، گرمای ویژه، $C = (\partial \langle E \rangle / \partial T)_{H=0}$ ، تکین است

$$(C/N) \sim (\lambda k_B / \pi) (\beta J)^2 \ln |1 / (T - T_c)|$$

به علاوه، رفتار مغناطش هم به این صورت است

$$(M/N) \sim (\text{const.}) (T_c - T)^\beta, \quad T < T_c,$$

که $\beta = 1/8$ (توجه کنید که این توان با عکس دما اشتباه نشود).

هیچکس تاکنون مدل آیزینگ سه بعدی را به طور تحلیلی حل نکرده است. اما به اعتبار جوابهای عددی اثبات شده است که دمایی بحرانی وجود دارد که تقریباً دو برابر مقدار دمای بحرانی مربوط به شرایط دوبعدی است. در نزدیکیهای این دما،

$$(C/N) \propto |T - T_c|^{-\alpha}$$

و

$$(M/N) \propto (T_c - T)^\beta, \quad T < T_c$$

که در آن مقدار نماهای بحرانی عبارت اند از

$$\alpha \approx 0.125, \quad \beta \approx 0.313$$

به زودی دو طرح تقریبی برای توجیه و توضیح برهم کنشهای میان ذرات را بررسی خواهیم کرد. خواهیم دید که به کمک این روشها چه پیشگوییهای در ارتباط با گذار فاز در مغناطیس آیزینگ می شود کرد. اما، نخست مطالبی چند درباره شرایط فیزیکی کلی گذارهای فاز را باید بیان کرد.

۲-۵ گاز شبکه

در اینجا می خواهیم نشان دهیم که با یک تغییر ساده در متغیرها، مغناطش آیزینگ به صورت مدلی برای افت و خیزهای چگالی و تبدیلهای فازی مایع-گاز درمی آید. در آغاز، مدلی براساس شبکه ترسیم شده در ابتدای این فصل طراحی می کنیم. ولی در این مورد، شبکه، فضا را به یاخته هایی تقسیم می کند. هر یاخته را یا یک ذره می تواند اشغال کند یا ممکن است اشغال نشده باشد. با $n_i = 0$

یا $n_i = 1$ ، عدد اشغال برای i امین یاخته را نشان می‌دهیم. کرانه بالایی $n_i = 1$ ، عملاً یک شرط حجمی کنار گذاشته شده به شمار می‌آید که می‌گوید هیچ زوج ذراتی نمی‌تواند از فاصله‌گذاری شبکه به یکدیگر نزدیکتر باشد. ربایش بین ذرات مجاور در این مدل، به این صورت توجیه می‌شوند که هرگاه ذرات در یاخته‌های مجاور بسیار نزدیک باشند، انرژی وابسته به هر کدام از این زوجها $-\varepsilon$ است. در این صورت، انرژی کل برای مجموعه‌ای مفروض از اعداد اشغال عبارت است از

$$-\varepsilon \sum_{i,j}' n_i n_j$$

از ذکر جزئیات بیشتر در ارتباط با آرایش ذرات در سیستم، چشم می‌پوشیم در این تقریب، آرایش سیستم به کمک مجموعه $\{n_i\}$ تعیین می‌شود، و تابع پارش کلان بندادی، به این صورت است

$$\Xi = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_N \\ = 0, 1}} \exp \left\{ \beta \mu \sum_{i=1}^N n_i + \beta \varepsilon \sum_{ij}' n_i n_j \right\}$$

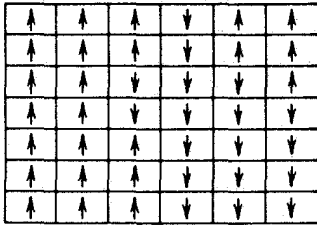
که N تعداد یاخته (نه ذرات) و μ پتانسیل شیمیایی است. حجم سیستم، N برابر حجم یک یاخته است. سیستم مدل با این تابع پارش، گاز شبکه خوانده می‌شود. این گاز با مغناطیس آیزینگ هم‌ریخت است. با انجام تغییر متغیرها، تناظر برقرار می‌شود

$$s_i = 2n_i - 1$$

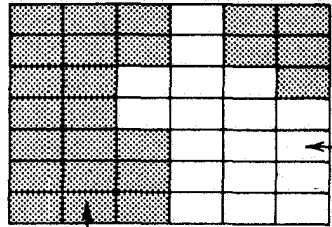
از تناظر چنین برمی‌آید که "اسپین بالا" در مغناطیس آیزینگ متناظر است با یک یاخته اشغال شده در گاز شبکه؛ "اسپین پایین" متناظر است با یک یاخته خالی، و نگاشتهای میدان مغناطیسی (با ثابتها) متناظر با پتانسیل شیمیایی، و ثابت جفت‌شدگی J در مغناطیس آیزینگ عبارت است از $\varepsilon/4$ در گاز شبکه. در شکل ۳-۵ تناظر را برای یک آرایش مخصوص نمایش داده‌ایم.

تمرین ۴-۵ این تناظر را مشخص کنید. بالاخص، روابط دقیق بین پارامترها در مغناطیس آیزینگ و در گاز شبکه را به دست آورید که تابع پارش قبلی را با احتساب یک ثابت تناسب با تابع پارش بزرگ بعدی، یکسان می‌کند. ■

مدلهای شبکه‌ای پیچیده‌تری برای افت‌وخیزهای چگالی را می‌توان با تعمیم ماهیت شبکه و تعداد مؤلفه‌ها و از طریق افزایش تعداد حالتها در هر جایگاه شبکه در مغناطیس آیزینگ دوحالتی (اسپینهای بالا و پایین) تشکیل داد. تعمیمهای چند حالتی را غالباً مدل‌های پوتس می‌گویند، و بهره‌گیری از شبکه‌های پیچیده را اغلب اوقات مدل‌های شبکه‌ای ترزین‌یافته می‌نامند.



مغناطیس آیزینگ



گاز شبکه

شکل ۳-۵ سیستم‌های هم‌ریخت.

۳-۵ تقارن شکسته و برد همبستگیها

یکی از جنبه‌های پدیده نظم-بی‌نظمی در مغناطیس آیزینگ باید همه (جز ناظران بی‌دقت) را به تأمل وابدارد. این مدل، در غیاب میدان مغناطیسی، نسبت به جهتهای بالا و پایین اسپین، متقارن است. در واقع، حالت پایه با تمام اسپینهای همخط واگن دو تایه است، زیرا همخطی کلی می‌تواند یا بالا باشد یا پایین. بنابراین، در غیاب یک میدان مغناطیسی خارجی، به نظر می‌رسد که یک محاسبه دقیق مغناطش در چارچوب مکانیک آماری از طریق فرمول زیر، ضرورتاً به صفر می‌رسد

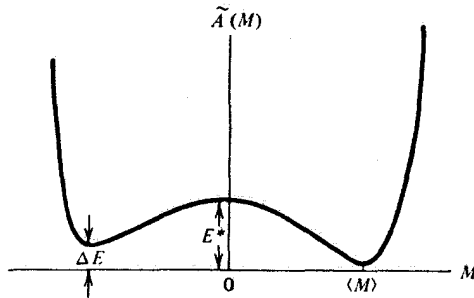
$$\langle M \rangle = Q^{-1} \sum_{\nu} \left(\sum_{i=1}^N \mu s_i \right) e^{-\beta E_{\nu}}$$

استدلال مربوط به این موضوع بسیار ساده است: برای هر آرایش با $M_{\nu} = \sum_i \mu s_i$ مثبت، تقارن ایجاب می‌کند که یک آرایش با همان وزن اما با M_{ν} منفی وجود داشته باشد. به این ترتیب، مجموع صفر است. پس در خصوص تقارن شکسته مغناطش خودبه‌خودی چه فکری باید کرد؟ یکی از پاسخها به این پرسش از طریق توجه به انرژی آزادی داده می‌شود که به مغناطش بستگی دارد. به خصوص، مجموع‌بایی روی تمام حالت‌های ν را در نظر بگیرید که بر آنها مغناطش خالص، به مقدار M محدود است؛ یعنی،

$$\tilde{Q}(M) = \sum_{\nu} \Delta(M - M_{\nu}) e^{-\beta E_{\nu}}$$

که، به ازای $M = M_{\nu}$ ، مقدار $\Delta(M - M_{\nu})$ یک، و در غیر این صورت صفر است. روشن است که، $Q = \sum_M \tilde{Q}(M)$ و $\tilde{Q}(M)/Q$ احتمال مشاهده سیستم با مغناطش M است. کمیت

$$-k_B T \ln \tilde{Q}(M) = \tilde{A}(M)$$



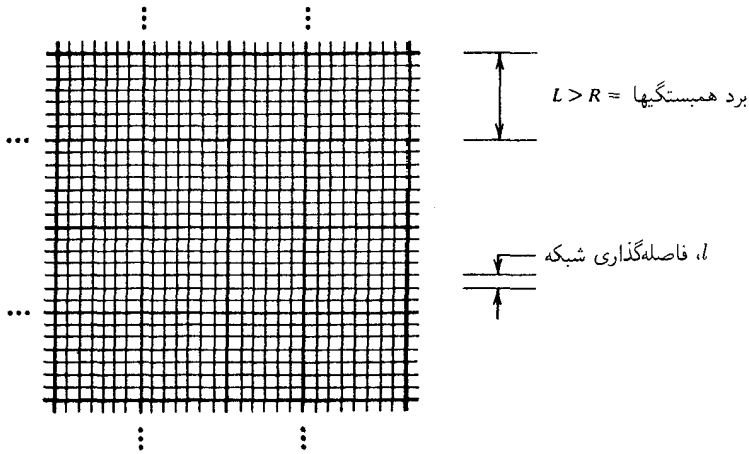
شکل ۴-۵ تابع کار برگشت پذیر مربوط به مغناطش.

انرژی آزاد است که کار برگشت پذیر مورد نیاز برای تغییر مغناطش سیستم را تعیین می کند. با تکیه بر بحثی که در انرژی تیک وابسته به از بین رفتن نظم بلندبرد داشتیم، فرض می کنیم که وقتی سیستم در زیر دمای بحرانی است، $\tilde{A}(M)$ به صورت طرحواره شکل ۴-۵ ظاهر می شود. انرژی ΔE ناشی از جفت شدگی اسپینها با میدان مغناطیسی خارجی است. (فرض می شود که میدان خیلی کوچک است، شاید چنان کوچک که اندکی بزرگتر از یک میدان متناسب با N^{-1} باشد. در غیر این صورت، مقیاس این شکل بسیار طرحواره، مطمئناً درست نیست). به ازای $H \rightarrow 0^+$ ، تأثیر میدان بر اسپینهای بالا از بین می رود و $\tilde{A}(M)$ به صورت متقارن، با مقادیر مثبت و منفی M با همان وزن مساوی درمی آید. انرژی E^* ، انرژی فعال سازی است. اگر سیستم در حالتی باشد که M به $\langle M \rangle$ نزدیک می شود. افت و خیزی با انرژی هم اندازه با E^* را طلب می کند که سیستم به حالتی با مغناطش در نزدیکی $\langle M \rangle$ برسد.

مطابق بحثی که کردیم، E^* در دو بعد و سه بعد بسیار بزرگ است و اگر $H = 0$ ، به ترتیب به صورت $N^{2/3}$ و $N^{1/2}$ درجه بندی می شود. این کمیت، انرژی کشش سطحی (یا در دو بعد انرژی کشش طولی) است. به این ترتیب، بنابر وزن آرایشهای بولترمن، احتمال افت و خیز بین حالت های $\langle M \rangle$ و $-\langle M \rangle$ در حد یک سیستم بزرگ، تا حد صفر شدن کاهش پیدا می کند. در نتیجه، ظهور مغناطش خودبه خودی یا شکستن تقارن ناشی از همبستگیهای بلندبرد را می توان چنین توجیه کرد: از طریق اعمال میدانی خارجی، سیستم با مغناطشی با علامت خاص آماده می شود. در این صورت می توان میدان را به دلخواه ضعیف کرد، و هرگاه به زیر دمای بحرانی برسیم، $E^* \neq 0$ ، و اندازه افت و خیزهای خودبه خودی برای از بین بردن تقارن شکسته کافی نخواهد بود.

تمرین ۵-۵ این نوع بحث را در زمینه تعادل فازهای مایع-گاز و میدانهای گرانشی از نظر بگذرانید. به عنوان یک مثال عینی، از مدل گاز شبکه بهره گیرید.

مغناطش افت و خیز کننده، M ، عبارت است از پارامتر نظم برای سیستم آیزینگ. در اینجا کلمات



شکل ۵-۵. افزایش طولهای متفاوت در یک شبکه.

”پارامتر نظم“ برای نمایاندن یک متغیر افت و خیزکننده است که مقدار متوسط آن نشانه نظم یا تقارن شکسته در سیستم به شمار می آید. برای گاز شبکه متناظر، پارامتر نظم عبارت است از انحراف چگالی از مقدار نقطه بحرانی آن. برای توسیع معنای پارامترهای نظم، لازم است که مفهوم دیگری معرفی شود: برد همبستگیها، یعنی فاصله‌ای که در بینابین آن، افت و خیزهای یک ناحیه فضا، با افت و خیزهای ناحیه دیگری همبسته اند، و یا تحت تأثیر آنها قرار می گیرند. هرگاه دو نقطه، با فاصله‌ای بزرگتر از این برد از همدیگر جدا باشند، آنگاه افت و خیزهای مختلف در این دو نقطه با همدیگر ناهمبسته خواهند بود. وضعیتی را در نظر بگیرید که در آن برد افت و خیزها، R ، یک فاصله میکروسکوپیکی، یعنی یک چندتایی فاصله شبکه‌ای و نه بیشتر، است. در آن صورت شبکه می تواند به تعداد زیادی از یاخته‌ها پارش بندی شود، که از لحاظ آماری مستقل اند. هر یاخته می تواند ضلعی به طول L ، بسیار بزرگتر از R ، ولی همچنان در ابعاد میکروسکوپیکی، داشته باشد (شکل ۵-۵ را ببینید). مغناطش خالصی در هر یاخته با مغناطش مجاوریش ناهمبسته است. از این رو، هیچ اشتراک عمل ماکروسکوپیکی وجود ندارد، و مغناطش کل متوسط صفر خواهد بود.

از سوی دیگر، هرگاه اندازه R ماکروسکوپیکی باشد، در یک نمونه ماکروسکوپیکی می تواند یک مغناطش متوسط خالص وجود داشته باشد. بنابراین، می بینیم که تقارن شکسته وابسته به یک مقدار متناهی پارامتر نظم متوسط، بلاواسطه با وجود نظم بلندبرد — یعنی، برد همبستگیهای ماکروسکوپیکی اندازه، مرتبط است.

برای نوشتن معادلات مربوط به این کلمات، تابع همبستگی زوج بین اسپینهای i و j را تعریف می کنیم

$$C_{ij} = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$$

برای مدل گاز شبکه متناظر، عبارت است از یک مقدار ثابت ضربدر تابع همبستگی بین چگالی یاخته‌های i و j . بنابر تعریف بالا، هرگاه اسپین (یا عدد اشغال) در جایگاه شبکه i ، با اسپین در جایگاه شبکه j ناهمبسته باشد، c_{ij} صفر می‌شود. از این رو

$$\sum_{j=2}^N c_{1j} \approx 1$$

تعداد اسپینهای همبسته با اسپین ۱

اسپین ۱ را به دلیل سهولت نمادگذاری برگزیده‌ایم. البته همه اسپینها هم‌ارزند. توجه کنید که با زیاد شدن برد همبستگیها، تعداد محاسبه شده در مجموع‌یابی بالا نیز افزایش می‌یابد. این تعداد اسپینهای همبسته و بدینسان برد فضایی همبستگیها، از طریق رابطه زیر با پذیرفتاری مغناطیسی ربط پیدا می‌کند

$$\chi = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \langle M \rangle}{\partial \beta H} \right)_{\beta}$$

برای اثبات این رابطه، باید توجه داشت که از تحلیل افت‌وخیزهای در مغناطش، به نتیجه کلی زیر می‌رسیم

$$\chi(\beta, H) = \frac{1}{N} \langle (\delta M)^2 \rangle$$

که در آن

$$\begin{aligned} \delta M &= M - \langle M \rangle \\ &= \mu \sum_{i=1}^N [s_i - \langle s_i \rangle] \end{aligned}$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \chi &= (\mu^2 / N) \sum_{i,j=1}^N [\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle] \\ &= \mu^2 \sum_{j=1}^N c_{1j} \end{aligned}$$

که، در تساوی دوم، از تعریف c_{ij} و این نکته که همه جایگاههای شبکه‌ای هم‌ارزند، بهره برده‌ایم. بنابر فرمول اخیر، واگرایی، پذیرفتاری با وجود همبستگیهای بلندبرد، همراه است. به این دلیل که عبارت سمت راست، تعداد اسپینهای همبسته را می‌شمارد، و این تعداد، با افزایش همبستگیها افزایش پیدا می‌کند. یکی از راههایی که χ می‌تواند واگرا شود، به پدیده شکست تقارن ربط پیدا می‌کند. در اینجا، دو فاز در $T < T_c$ همزیستی دارند، و اعمال یک میدان بینهایت کوچک برای ایجاد یک همخطی ماکروسکوپیکی کل اسپینها کفایت خواهد کرد. در حالت خاص، به‌ازای مقادیر مثبت H ، اگر $N \rightarrow \infty$ و در این صورت به ازای $T < T_c$ ، $H \rightarrow 0^+$ ، آنگاه $\langle M \rangle = Nm_0 \mu$ ، که در آن $m_0 \mu$ مغناطش خودبه‌خودی هر اسپین است (شاخص پایین صفر بر میل میدان به طرف صفر تأکید می‌کند). از سوی دیگر، اگر $H < 0$ و $N \rightarrow \infty$ و از این رو $H \rightarrow 0^-$ ، آنگاه $\langle M \rangle = -Nm_0 \mu$ ، به‌این ترتیب، به‌ازای $T < T_c$ ، تابع $\langle M \rangle$ برای یک سیستم نامتناهی تابعی ناپیوسته از میدان در $H = 0$ است. بنابراین، مشتق آن، $\partial \langle M \rangle / \partial H$ در $H = 0$ ، واگراست. برای وقوف به جزئیات این رفتار، حالتی را بررسی می‌کنیم که در آن $T < T_c$ ، N بزرگ (ولی هنوز نامتناهی نیست)، و $H = 0$ ، به سبب تقارن سیستم

$$\langle s_i \rangle = 0$$

در عین حال^۱

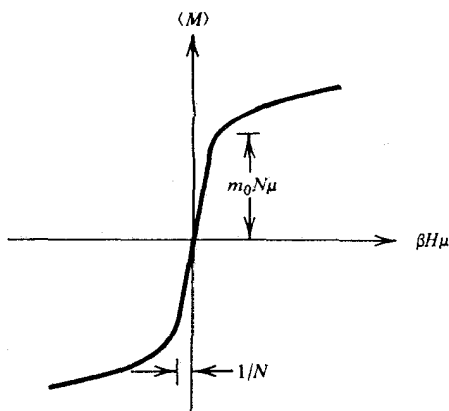
$$\sum_{j=1}^N \langle s_1 s_j \rangle = Nm_0$$

اکنون، با حصول این نتیجه، ملاحظه می‌کنیم که پذیرفتاری در $H = 0$ به‌ازای مقادیر بزرگ N و $T < T_c$ عبارت است از

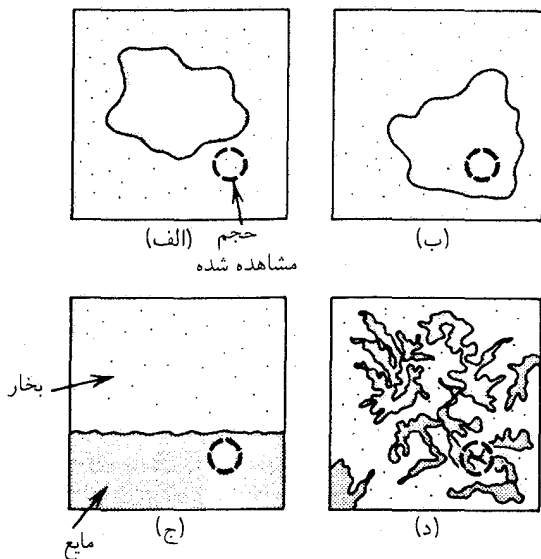
$$\chi = Nm_0 \mu^2$$

در شکل ۵-۶، رفتاری را که در مضمون این فرمول نهفته است، مشاهده می‌کنید. بنابراین نمودار و فرمول آخری، واگرایی χ که به شکست تقارن و نظم بلندبرد مربوط می‌شد، عبارت است از واگرایی که در حد یک سیستم بسیار بزرگ ظاهر می‌شود. نیز به خاطر آورید که χ با افت و خیزهای میانگین مربعی در مغناطش، متناسب است. به همین سبب است که واگرایی χ با حضور افت و خیزهای

۱. این تساوی را، می‌توان با توجه به این نکته فهمید که اسپین نشاندار، s_1 ، برای ورود سیستم به یکی از دو حالت تقارن شکسته (اسپین بالا یا اسپین پایین) کفایت می‌کند. یعنی، اگر $s_1 = +1$ ، در آن صورت $\sum_{j=1}^N \langle s_1 s_j \rangle$ برابر Nm_0 است؛ و اگر $s_1 = -1$ ، آنگاه مجموع عبارت است از: $-Nm_0 s_1 = +Nm_0$ - سرانجام، احتمال $s_i = \pm 1$ ، برای هر دو حالت $1/2$ است.



شکل ۶-۵ میانگین مغناطش به ازای $T < T_c$ و مقادیر بزرگ اما منتهای N .



شکل ۷-۵ افت و خیزها با تعادلهای فازي.

ماکروسکوپیکی ارتباط دارد. به بیان دیگر، امکان تقارن شکسته بر همبستگی افت و خیزها در فواصل ماکروسکوپیکی دلالت می‌کند. پدیده‌ای که در اینجا بررسی می‌کنیم، نظیر رفتار یک قطره متشکل از ذرات مایع است که در فقدان نیروی گرانش از میان بخار راهی را برای خود باز می‌کند. افت و خیزهای بزرگ ماکروسکوپیکی صرفاً به صورت ظهور و ناپیدایی قطره در ناحیه مورد مشاهده تحقق پیدا می‌کند (شکل ۷-۵ را ببینید). توجه کنید که این افت و خیزها از طریق اعمال یک میدان کوچک تقارن شکن حذف می‌شوند.

اما، در نقطه بحرانی یا در نزدیکی آن، وضعیتی پیش می‌آید که تا حدی متفاوت است. در اینجا هم χ واگراست. اما اکنون، به سبب از میان رفتن تمایز بین دو فاز (مثلاً اسپین بالا و اسپین پایین، یا چگالی بالا و چگالی پایین) است که چنین اتفاقی می‌افتد. به بیان دیگر، هرگاه پتانسیل دو پایای نموده شده در شکل ۴-۵ را در نظر بگیریم، سد پتانسیل حذف می‌شود؛ یعنی انرژی سطح به صفر میل می‌کند. در این صورت، $(\partial H / \partial \langle M \rangle)_\beta$ به‌ازای $\beta \rightarrow \beta_c$ در $H = 0$ ، به صفر می‌گراید. [در مورد یک مدل گاز شبکه، یا به‌طور کلی هرشاره، رابطه متناظر با وضعیت بالا عبارت است از

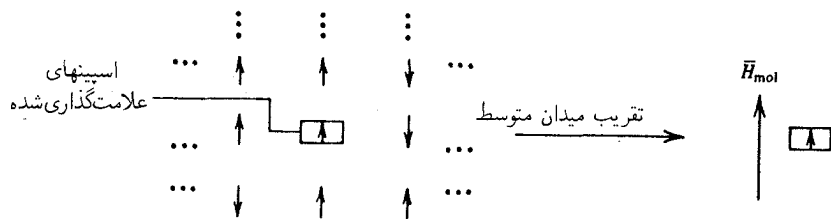
$$(\partial \beta \mu / \partial \rho)_T = \frac{1}{\rho} (\partial \beta p / \partial \rho)_\beta \rightarrow 0$$

در امتداد هم حجم بحرانی به‌ازای $T \rightarrow T_c$ از مقادیر بالا]. نظر به اینکه سد پتانسیل یا تمایز میان فازها در نقطه بحرانی از بین می‌رود، اعمال یک میدان خارجی کوچک برای شکستن تقارن و حذف افت‌وخیزهای ماکروسکوپیکی که بر $\chi \rightarrow \infty$ دلالت می‌کند، کافی نیست. بنابراین، نقطه بحرانی حالتی پذیرفتار است که افت‌وخیزها به‌نحوی نامحدود آن‌را کسب می‌کند. این افت‌وخیزها کاتوره‌ای نیستند، بلکه همبستگی شدیدی روی فواصل بزرگ ماکروسکوپیکی دارند.

در شکل ۴-۵ آن چیزی را می‌بینیم که ممکن است برای افت‌وخیزهای با تعادل مایع-بخار مشاهده کنیم. تصویرهای (الف) و (ب) دو وضعیت با دمای T را نشان می‌دهند؛ این دما به حد کافی کمتر از مقدار بحرانش، T_c ، است و هیچ میدان گرانشی هم وجود ندارد. در تصویر (ج) نیز $T < T_c$ ، اما یک میدان گرانشی وارد آمده است. در تصویر (د)، شاره در نزدیکی دمای بحرانی فرض می‌شود. حجم مشاهده شده با خط‌چین نشان داده شده است. فاصله نزدیکترین همسایه، l ، در مدل گاز شبکه با ضخامت خطوطی متناظر است که در این شکلها ترسیم نشده‌اند.

۴-۵ نظریه میدان متوسط

به‌طور کلی، بررسی نظری سیستمهای تحت گذارهای فاز مستلزم استفاده از روشهای تقریبی است. اولین تقریبی که بررسی می‌کنیم، یک روش میدان خودسازگار است که مبانی تقریباً همه نظریه‌های چند جسمی تدوین شده تا سال ۱۹۷۰ را فراهم آورده است. برای نشان دادن این روش، آن‌را در مغناطیس آیزینگ به‌کار خواهیم گرفت. فکر اصلی، تمرکز روی یک ذره خاصی (در این مورد یک اسپینی) در سیستم و این فرض است که نقش ذرات مجاور (اسپینها)، یک میدان (مغناطیسی) مولکولی متوسط است که روی ذره (اسپین) نشاندار کنش دارد (شکل ۴-۵) پس، در این رهیافت آثار افت‌وخیزهایی را که در فراسوی مقیاس طولی وابسته به یاخته شبکه اولیه یا نشاندار گسترده‌اند، نادیده انگاشته می‌شود. این روش فقط دربرگیرنده آن افت‌وخیزهایی است که در داخل یاخته نشاندار صورت می‌گیرند، و از آنجا که این یاخته‌ها فقط شامل یک ذره‌اند، از این‌رو، این روش در تبدیل مسئله مکانیک آماری چند جسمی به یک مسئله معدود (مثلاً یک) جسمی، موفق خواهد



شکل ۸-۵ دید نموداری نظریه میدان متوسط.

بود. چنین روشهایی، هرگز نمی‌توانند از صحت کاملی برخوردار باشند، اما غالباً می‌توانند بسیار دقیق و سودمند باشند. البته برای سیستمهای نزدیک به نقطه بحرانی، که در آن اشتراک عمل در افت‌وخیزها، بر روی فواصل بزرگ گسترده‌اند این روشها از دقت کمتری برخوردارند. در آغاز تحلیل میدان متوسط، انرژی مدل آیزینگ، E_v ، را می‌نویسیم

$$E_v = -\mu H \sum_i s_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j$$

که در آن

$$J_{ij} = J \text{ و } j \text{ نزدیکترین همسایه باشد,}$$

$$= 0 \text{ در غیر این صورت}$$

نیروی وارد بر s_i ناشی از اسپینهای همسایه و میدان خارجی، H ، عبارت است از

$$-(\partial E_v / \partial s_i) = \mu H + \sum_j J_{ij} s_j$$

بنابراین، میدان لحظه‌ای وارد بر اسپین به این قرار است

$$\mu H_i = \mu H + \sum_j J_{ij} s_j$$

همین که اسپینهای همسایه افت‌وخیز کنند، H_i نیز از مقدار میانگین خود منحرف می‌شود

$$\langle H_i \rangle = H + \sum_j J_{ij} \langle s_j \rangle / \mu$$

$$= H + Jz \langle s_i \rangle / \mu$$

که در آن، در تساوی دوم، خاطر نشان کرده‌ایم که در مدل آیزینگ، به‌ازای همه z ها و همه z ها داریم: $\langle s_i \rangle = \langle s_j \rangle$ و z تعداد نزدیکترین همسایه‌ها در پیرامون یک اسپین نشاندار معلوم است. این کمیت، افت‌وخیزهای H_i به دور از مقدار متوسطش است که افت‌وخیزهای اسپین نشاندار را به افت‌وخیزهای پیرامون خود جفت می‌کند. در واقع، در تقریب میدان متوسط، که انحرافهای H_i از $\langle H_i \rangle$ را نادیده می‌گیرد، نیروی وارد بر یک اسپین نشاندار، از آرایش اسپینهای همسایه مستقل است.

مکانیک آماری یک سیستم اسپینهای جفت‌نشده در یک میدان مغناطیسی ثابت را در فصل ۳ بررسی کردیم (تمرینهای ۱۸-۳ و ۱۹-۳). با استفاده از نتایجی که در آنجا به‌دست آمد، می‌توانیم مقدار متوسط یک اسپین نشاندار را، که برای تسهیل با عدد ۱ علامت‌گذاری شده است، در تقریب میدان متوسط محاسبه کنیم

$$\langle s_1 \rangle \approx \sum_{s_1 = \pm 1} s_1 \exp[\beta\mu(H + \Delta H)s_1] / \sum_{s = \pm 1} \exp[\beta\mu(H + \Delta H)s]$$

که در آن ΔH سهم مولکولی یا پیرامونی در میدان متوسط است؛ یعنی

$$\Delta H = Jz\langle s_1 \rangle / \mu$$

با عمل مجموع‌یابی روی دو اسپین، می‌رسیم به

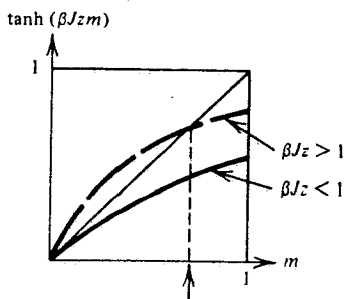
$$m = \tanh(\beta\mu H + \beta z J m), \quad (1)$$

که در آن، m مغناطش هر ذره بر μ است

$$m = \langle M \rangle / N\mu = \left\langle \sum_{i=1}^N \mu s_i \right\rangle / N\mu \\ = \langle s_i \rangle = \langle s_1 \rangle$$

معادله (۱) به‌ازای m معادله‌ای متعالی است که با حل آن، مغناطش پیش‌بینی شده توسط این نظریه میدان متوسط خودسازگار به‌دست می‌آید. "خودسازگار" یعنی این که میدان متوسطی که میانگین مغناطش را تحت تأثیر قرار می‌دهد، خود به مغناطش متوسط بستگی دارد. از شکل ۹-۵ برمی‌آید که جوابهای غیر صفر برای m ، به‌ازای $H = 0$ وقتی وجود دارند که $\beta z J > 1$. به‌این ترتیب، در شبکه‌ای مربعی، دمای بحرانی را به شرح زیر پیش‌بینی می‌کنیم

$$T_c = 2DJ/k_B$$



جواب غیربدیهی یا ناصفر برای معادله
میدان متوسط به ازای $\beta J z > 1$

شکل ۹-۵ معادلات میدان متوسط به ازای مقادیر مختلف ثابت (یا دمای) جفت‌شدگی.

به ازای $T < T_c$ ، جواب $m = \tanh(\beta J z m)$ عبارت است از

$$\beta = \frac{1}{2 J z m} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right)$$

تمرین ۶-۵ این حکم را اثبات کنید، و سپس از طریق بسط تیلور، شکل دقیق m را برای دماهای نزدیک $2DJ/k_B$ تحلیل کنید و نشان دهید که توان بحرانی β در این نظریه میدان متوسط دارای مقدار $1/2$ است. نشان دهید که در $T = 0$ ، به اعتبار نظریه میدان متوسط برای مغناطش خودبه خود $m = \pm 1$ به دست می‌آید.

تمرین ۷-۵ یک نمودار T برحسب m را بر اساس داده‌های نظریه میدان متوسط ترسیم کنید. این همان پیش‌بینی مغناطش خودبه‌خودی در نظریه میدان متوسط است که در آغاز این فصل طراحی شده است.

تمرین ۸-۵ نشان دهید که انرژی داخلی کل در نظریه میدان متوسط، عبارت است از

$$\langle E \rangle = -N \mu H m - (\frac{1}{2}) J N z m^2$$

به ازای $H = 0$ و $T = 0$ ، حاصل این رابطه عبارت است از: $\langle E \rangle = -NDJ$ که با نتیجه دقیق منطبق است. این نظریه به ازای $T > T_c$ چه پیش‌بینی می‌کند؟ آیا این پیش‌بینی صادق است؟

توجه کنید که در یک بعد، نظریه میدان متوسط پیش‌بینی می‌کند که یک گذار منظم-بی‌نظم در دمای متناهی $T_c = 2J/k_B$ روی می‌دهد. اما تحلیل کامل برای مدل آیزینگ یک‌بعدی، عبارت است از $T_c = 0$ (یعنی، در دماهای متناهی هیچ مغناطش خودبه‌خودی پیش نمی‌آید). بنابراین، نظریه در یک بعد، "بی‌اندازه و فوق‌العاده غلط" است. در افت‌وخیزهای خودبه‌خودی نظم متلاشی می‌شود. اما نظریه میدان متوسط، که در آن افت‌وخیزها نادیده انگاشته می‌شود، نظم بلندبرد پیش‌بینی می‌شود. در دو بعد، جواب اوتزاگر عبارت است از $T_c \approx 2.3J/k_B$ ، در حالی که در نظریه کمیت $T_c = 4J/k_B$ به دست می‌آید. در سه بعد، خطای درصد کوچکتر است: جواب درست (حاصل از محاسبه عددی) عبارت است از $T_c \approx 4J/k_B$ ، در صورتی که بنابر نظریه، کمیت $T_c = 6J/k_B$ حاصل می‌شود. در هر یک از موارد بالا، نادیده گرفتن افت‌وخیزها، گذارهایی به یک حالت منظم در دماهایی بالاتر از دمای واقعی گذار، پیش‌بینی می‌کند.

برآورد نظری دمای بحرانی در مورد دو و سه بعدی را می‌توان به نحو بارزی با ابداع تقریبهای هوشمندانه‌تری از میدان متوسط بهبود بخشید. این بهبودی با نشان کردن بیش از یک تک اسپین تحقق می‌یابند. مثلاً می‌توان مجموع‌بایی روی همه اسپینها، جز یک زوج اسپین نزدیکترین همسایه، s_1 و s_2 ، را در نظر گرفت. در آن صورت، میدان مولکولی وارد بر این زوج را می‌توان به صورت یک میدان متوسط تقریب زد. این رهیافت، مکانیک آماری مورد نظر را به یک مسئله دو جسمی قابل حل تبدیل می‌کند، افت‌وخیزها را در سطح تک‌ذره و زوج ذره منظور می‌دارد، ولی افت‌وخیزهای ناظر بر تعداد بیشتری ذرات در آن نادیده گرفته می‌شود. در حالی که نیل به پیشرفتهای عمده، از این طریق امکان‌پذیرند، در نظریه‌های میدان متوسط افت‌وخیزهای روی مقیاسهای طولی بزرگتر از آنهایی که به تعداد ذرات اندک مربوط‌اند، نادیده گرفته می‌شوند؛ این چشمپوشی همواره به پیش‌بینی توانهای بحرانی نادرست خواهد انجامید. مثلاً، نظریه‌های میدان متوسط، بدون توجه به تعداد ابعاد، همیشه $\beta = 1/2$ را به دست خواهد داد. (در حقیقت، در موارد بیش از سه بعد، نظریه میدان متوسط می‌تواند صدق کند. دلیل این امر چندان روشن نیست، اما آیا می‌توانید برای صحت آن یک دلیل فیزیکی ارائه دهید؟ این امر که دقت نظریه میدان متوسط با افزایش تعداد ابعاد، بیشتر می‌شود، به مقایسه دماهای بحرانی هدایت می‌شود.)

۵-۵ بررسی وردشی نظریه میدان متوسط

در این بخش، بررسی میدان متوسط مدل آیزینگ را با استفاده از مفاهیم نظریه اختلال ترمودینامیکی و یک اصل وردشی که می‌تواند برای بهینه‌سازی نظریه اختلال مرتبه اول به‌کار گرفته شود، با شاخ و برگ بیشتری تشریح می‌کنیم. این روشها کاملاً عام‌اند و دستورالعملی برای استنتاج سیستماتیک نظریه‌های میدان متوسط تلقی می‌شوند. لیکن، این شاخ و برگها و آب‌وتابها برای فهم شالوده نظریه گروه باز بهنجارش، به صورتی که در دو بخش بعدی توصیف خواهند شد، ضرورتی ندارند، و خواننده چنانچه مایل باشد، می‌تواند آن دو بخش را مطالعه کند و به بخش حاضر در فرصت مناسب رجوع کند.

مسئله مدل آیزینگ عبارت است از محاسبه مجموع وزندار بولتزمن

$$Q = \sum_{s_1, s_2, \dots} \exp[-\beta E(s_1, s_2, \dots, s_N)]$$

با

$$E(s_1, \dots, s_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - \mu H \sum_i s_i$$

که در آن J_{ij} به ازای نزدیکترین همسایه های i و j ، عبارت است از J و در غیر این صورت، صفر. جمله های برهم کنش، $-J_{ij} s_i s_j$ ، ناظر بر اشتراک عمل اند، اما محاسبه Q را نیز پیچیده می کنند. اما، در بخش قبلی دیدیم که با نادیده گرفتن افت و خیزها نسبت به میانگین در پیرامون هر اسپین، سیستم به صورت سیستمی متشکل از پیکره های مستقل رفتار می کند. بنابراین، یکی از روشهای آغاز بحث در نظریه میدان متوسط، در نظر گرفتن یک تابع انرژی به صورت زیر است

$$E_{\text{میدان متوسط}}(s_1, \dots, s_N) = -\mu(H + \Delta H) \sum_{i=1}^N s_i$$

هر سیستم دارای این تابع انرژی، مدلی است با اسپینهای مستقل، و هر اسپین تحت تأثیر یک میدان ایستا یا متوسط افت و خیز می کند. این مدل یک مسئله ساده مکانیک آماری به شمار می آید که تابع پارش آن عبارت است از

$$\begin{aligned} Q_{\text{میدان متوسط}} &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \prod_{j=1}^N \exp[\beta \mu (H + \Delta H) s_j] \\ &= \{2 \cosh[\beta \mu (H + \Delta H)]\}^N \end{aligned} \quad (2)$$

و متوسط هر کدام از s_i ها چنین است

$$\langle s_1 \rangle_{\text{میدان متوسط}} = \tanh[\beta \mu (H + \Delta H)] \quad (3)$$

با اتخاذ یک توصیف میدان متوسط میدان ایستای مولکولی ΔH باید شناسایی شود. در بخش ۵-۴ یک متغیر مستقل فیزیکی ارائه شد که قرار می دهد: $\Delta H = zJ \langle s_1 \rangle / \mu$. پرسشی که اکنون پیش می آید این است که آیا این شناسایی عملاً بهترین شناسایی بوده است. در حالت

خاص، همین‌که تصویر فیزیکی مربوط به (s_1, \dots, s_N) میدان متوسط E (یعنی، اسپینهای مستقل افت‌وخیزکننده در یک میدان ایستای مؤثر) پذیرفته شود، می‌توان در بهینه‌سازی پارامتری کردن آن مدل تلاش به عمل آورد. البته در مورد حاضر، مدل میدان متوسط فقط با یک پارامتر، ΔH ، مشخص شده و از این‌رو به نحو خاصی ساده است.

برای بهینه‌سازی، به کارگیری یک نظریه اختلال، با مدل میدان متوسط به عنوان مرجع را بررسی می‌کنیم. این منظور به صورت زیر برآورده می‌شود

$$\Delta E(s_1, \dots, s_N) = E(s_1, \dots, s_N) - E_{\text{میدان متوسط}}(s_1, \dots, s_N)$$

سپس

$$Q = \sum_{s_1, \dots, s_N} \exp[-\beta(E_{\text{میدان متوسط}} + \Delta E)],$$

که در آن، متغیرهای مستقل (آرگومانهای) (s_1, \dots, s_N) میدان متوسط E و $\Delta E(s_1, \dots, s_N)$ منظور، ولی از جهت ساده کردن نمادگذاری، حذف شده‌اند. با فاکتورگیری از مجموع‌یابی، می‌توان به این ترتیب هم نوشت

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \exp(-\beta E_{\text{میدان متوسط}}) \exp(-\beta \Delta E) \\ &= Q_{\text{میدان متوسط}} \sum_{s_1, \dots, s_N} \exp(-\beta E_{\text{میدان متوسط}}) \exp(-\beta \Delta E) / Q_{\text{میدان متوسط}} \end{aligned}$$

حال، عبارت

$$\langle \dots \rangle_{\text{میدان متوسط}} = Q_{\text{میدان متوسط}}^{-1} \sum_{s_1, \dots, s_N} [\dots] \exp(-\beta E_{\text{میدان متوسط}})$$

را به عنوان عملیات میانگین‌گیری بولتزمان تعریف می‌کنیم، که با تابع انرژی میدان متوسط (s_1, \dots, s_N) میدان متوسط E وزندار شده است. در آن صورت

$$Q = Q_{\text{میدان متوسط}} \langle \exp(-\beta \Delta E) \rangle_{\text{میدان متوسط}}$$

این تساوی آخری، که یک فاکتورگیری دقیق تابع پارش است، نقطه آغازی برای نظریه اختلال ترمودینامیکی به شمار می‌آید. مدل میدان متوسط، مرجع، یا سیستم مرتبه صفر است، انرژی

اختلال عبارت است از $\Delta E(s_1, \dots, s_N)$ ، و آثار این اختلال به کمک میانگین‌گیری وزندار توسط ضریب بولتزمن برای سیستم مرجع محاسبه می‌شوند. در تدوین یک نظریه میدان متوسط، فرض می‌گیریم افت‌وخیزهای حول انرژی میدان متوسط، کوچک‌اند؛ یعنی، ΔE به نحوی کوچک است. به این ترتیب، جمله دوم را بسط تیلوری می‌دهیم

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\beta \Delta E) \rangle_{\text{میدان متوسط}} &= \langle 1 - \beta \Delta E + \dots \rangle_{\text{میدان متوسط}} \\ &= 1 - \beta \langle \Delta E \rangle_{\text{میدان متوسط}} + \dots \\ &= \exp(-\beta \langle \Delta E \rangle_{\text{میدان متوسط}}) + \dots \end{aligned}$$

که در آن، جمله‌های نادیده گرفته شده، در ΔE مرتبه دوم یا بالاترند. بنابراین، به نتیجه نظریه اختلال مرتبه اول می‌رسیم

$$Q \approx Q_{\text{میدان متوسط}} \exp[-\beta \langle E - E_{\text{میدان متوسط}} \rangle]$$

این تقریب تا چه اندازه‌ای خوب است؟ کران زیر می‌تواند سودمند باشد

$$e^x \geq 1 + x$$

تمرین ۹-۵ منحنی تغییرات e^x را برحسب x رسم و آن را با منحنی تغییرات $(1+x)$ برحسب x مقایسه کنید. نشان دهید که $e^x > 1+x$ به‌ازای همه مقادیر حقیقی $x \neq 0$ صادق است. [راهنمایی: توجه کنید که به‌ازای مقادیر حقیقی x ، e^x تابع صعودی هم‌نوایی از x است، چنان‌که مشتق آن چنین است.]

با اعمال این کران، داریم

$$\begin{aligned} \langle e^f \rangle &= e^{\langle f \rangle} \langle e^{f - \langle f \rangle} \rangle \\ &\geq e^{\langle f \rangle} \langle (1 + f - \langle f \rangle) \rangle = e^{\langle f \rangle} \end{aligned}$$

بنابراین، در مضمون نظریه اختلال ترمودینامیکی بالا، داریم

$$Q \geq Q_{\text{میدان متوسط}} \exp(-\beta \langle E - E_{\text{میدان متوسط}} \rangle)$$

تمرین ۵-۱۰ نظریه اختلال مرتبه اول را برای انرژی آزاد استنتاج کنید و نشان دهید که این نظریه، یک کران بالایی برای انرژی آزاد کامل است.

این نامساوی را غالباً کران گیس-بوگولیوف-فاینمن می‌گویند. از این کران می‌توان برای بهینه‌سازی سیستم مرجع میدان متوسط بهره گرفت، زیرا می‌توان میدان مولکولی ΔH را چنان تنظیم کرد که عبارت سمت راست بیشینه شود. یعنی ΔH با حل معادله زیر تعیین می‌شود

$$\circ = \frac{\partial}{\partial \Delta H} Q_{\text{میدان متوسط}} \exp(-\beta \langle \Delta E \rangle_{\text{میدان متوسط}}) \quad (4)$$

ادامه محاسبه به صورت زیر است: نخست

$$-\beta \langle \Delta E \rangle_{\text{میدان متوسط}} = \beta N \left\{ \frac{1}{\gamma} Jz \langle s_1 \rangle_{\text{میدان متوسط}}^2 - \mu \Delta H \langle s_1 \rangle_{\text{میدان متوسط}} \right\} \quad (5)$$

که در آن از این واقعیت بهره برده‌ایم که چون اسپینها در مدل میدان متوسط ناهمبسته‌اند، به ازای $i \neq j$ داریم: میدان متوسط $\langle s_j \rangle_{\text{میدان متوسط}} = \langle s_i \rangle_{\text{میدان متوسط}}$ و چون میانگین همه اسپینها یکسان است، پس: میدان متوسط $\langle s_j \rangle_{\text{میدان متوسط}} = \langle s_i \rangle_{\text{میدان متوسط}}$. از ترکیب (۵) و (۲) با (۴) و دیفرانسیل‌گیری، می‌رسیم به

$$\circ = \beta Jz \langle s_1 \rangle_{\text{میدان متوسط}} (\partial \langle s_1 \rangle_{\text{میدان متوسط}} / \partial \Delta H) - \beta \mu \Delta H (\partial \langle s_1 \rangle_{\text{میدان متوسط}} / \partial \Delta H)$$

یا

$$Jz \langle s_1 \rangle_{\text{میدان متوسط}} = \mu \Delta H$$

تمرین ۵-۱۱ درستی این نتیجه را تحقیق کنید. به علاوه، نشان دهید که با این انتخاب برای ΔH ، تقریب اختلال مرتبه اول برای انرژی آزاد با میدان متوسط $Q \approx Q$ متناظر است و میدان متوسط $-k_B T \ln Q$ در واقع یک کران بالایی برای انرژی آزاد کامل است

این تعیین هویت ΔH با تعیین هویت اتخاذ شده بر زمینه‌های فیزیکی در بخش ۵-۴ یکسان است، و از ترکیب آن با معادله (۳) به ازای میدان متوسط $\langle s_1 \rangle$ ، همان معادلات میدان متوسط خودسازگار را به دست می‌آوریم که در آن بخش بررسی شد. بنابراین، آن معادلات نظریه بهینه هستند که می‌توانند تشکیل شوند، البته هنگامی که مدل میدان متوسط که در آن مغناطش آیزینگ به صورت یک سیستم از اسپینهای مستقل افت‌وخیزکننده تحت تأثیر یک پیرامون ایستای متوسط، پذیرفته و اعمال شود.

۵-۶ نظریه گروه باز بهنجارش (RG)

اکنون روشی را بررسی می‌کنیم که می‌تواند افت و خیزهای مقیاس طول بزرگ را منظور کند، که همان نظریه گروه باز بهنجارش (RG) است. این رهیافت در توضیح و فهم گذارهای فاز، در سال ۱۹۷۱ توسط کنت ویلسون تدوین شده است و وی به همین دلیل جایزه نوبل سال ۱۹۸۲ در فیزیک را دریافت داشت. روش ویلسون بسیار کلی و کاربرد آن دامنه‌دار است که از زمینه گذارهای فاز گسترده بسی فراتر می‌رود. ولی در محدوده این حوزه تحقیقاتی می‌توان نظریه را به عنوان تعمیم و تکمیل ایده‌های پدیده‌شناختی لئوکادانف در دهه ۱۹۶۰ تلقی کرد.

شماری از مفاهیم نظریه RG را می‌توان با مدل آیزینگ یک بعدی نمایش داد. از این رو، با آن سیستم آغاز می‌کنیم، هر چند که گذار فازی را نمایان نمی‌کند. در غیاب میدان مغناطیسی تابع پارش، Q ، به صورت زیر درمی‌آید

$$Q(K, N) = \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_N \\ = \pm 1}} \exp[K(\dots + s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_5 + \dots)]$$

که

$$K = J/k_B T$$

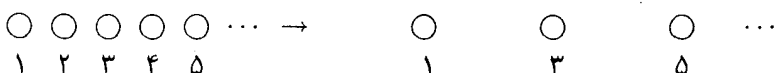
نخستین ایده در نظریه RG عبارت است از جدا کردن یک کسر متناهی متشکل از درجه‌های آزادی از مسئله، به کمک میانگین‌گیری (مجموع‌یابی) روی آنها. این به مثابه تباین و تمایز با رهیافت نظریه میدان متوسط است که بنابر آن، جز شمار اندکی از درجه‌های آزادی، همه آنها از بررسی صریح رهايند. برای وضوح بیشتر مجموع‌یابی (عامل جمع) Q را به صورت زیر افراز می‌کنیم

$$Q(K, N) = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} \exp[K(s_1 s_2 + s_2 s_3)] \exp[K(s_3 s_4 + s_4 s_5)] \dots$$

اکنون می‌توانیم روی همه اسپینهای با شماره زوج s_2, s_4, s_6, \dots و ... مجموع‌یابی کنیم. خواهیم داشت

$$Q(K, N) = \sum_{s_1, s_3, s_5, \dots} \{ \exp[K(s_1 + s_3)] + \exp[-K(s_1 + s_3)] \} \\ \times \{ \exp[K(s_3 + s_5)] + \exp[-K(s_3 + s_5)] \} \dots$$

با انجام این جمعها، همه درجه‌های آزادی دیگر را مجزا کرده‌ایم



ایده مهم دوم در نظریه RG به این ترتیب است که این تابع پارش به صورت پاره‌ای مجموع‌یابی شده را به صورتی درآوریم که مانند یک تابع پارش در یک مدل آیزینگ با تعداد $N/2$ اسپین و (شاید) یک ثابت جفت‌شدگی (یا دمای معکوس) K متفاوت به نظر برسد. هرگاه این مقیاس‌بندی جدید امکانپذیر شد، آنگاه می‌توانیم یک رابطه بازگشتی تدوین کنیم که از آن می‌توان $Q(K, N)$ را با آغاز از یک سیستم دارای ثابت جفت‌شدگی متفاوت (مثلاً صفر) محاسبه کرد. به این ترتیب جویای تابعی از $K, f(K)$ ، و ثابت جفت‌شدگی K' ، به‌گونه‌ای هستیم که به‌ازای همه $s' = \pm 1$ و s ، این تساوی برقرار باشد

$$e^{K(s+s')} + e^{-K(s+s')} = f(K)e^{K'ss'}$$

هرگاه این کمیته‌ها را یافتیم، در آن صورت

$$\begin{aligned} Q(K, N) &= \sum_{s_1, s_2, s_3, \dots} f(K)\exp(K's_1s_2)f(K)\exp(K's_2s_3)\dots \\ &= [f(K)]^{N/2} Q(K', N/2) \end{aligned}$$

که همان رابطه بازگشتی مطلوب خواهد بود. چنین تبدیلی را تبدیل کادانف می‌نامند. برای تعیین کمیته‌های K' و $f(K)$ ، توجه داشته باشیم که $s = s' = \pm 1$ ، بنابراین

$$e^{2K} + e^{-2K} = f(K)e^{K'}$$

تنها امکان دیگر، عبارت است از $s = -s' = \pm 1$ که در آن صورت داریم

$$2 = f(K)e^{-K'}$$

یا

$$f(K) = 2e^{K'}$$

بدین‌قرار، دو معادله با دو مجهول داریم، که جوابهایش عبارت‌اند از

$$K' = (\ln 2) \cosh(2K), \quad (6)$$

$$f(K) = 2 \cosh^{1/2}(2K)$$

اکنون که با این فرمولها مجهز شدیم، می‌پردازیم به

$$\ln Q = Ng(K)$$

با اختلاف یک ضریب $-k_B T$ ، سمت راست معادله بالا، $Ng(K)$ ، یک انرژی آزاد است، و چون انرژیهای آزاد افزایشی‌اند، انتظار می‌رود که $g(K)$ نافزایشی — یعنی، از اندازه سیستم مستقل — باشد. از رابطه بازگشتی $\ln Q(K, N) = (N/2)\ln f(K) + \ln Q(K', N/2)$ داریم

$$f(K) = 2 \cosh^{1/2}(2K) \quad \text{یا} \quad g(K) = (1/2)\ln f(K) + (1/2)g(K')$$

$$g(K') = 2g(K) - \ln[2\sqrt{\cosh(2K)}] \quad (7)$$

معادله‌های (۶) و (۷) معادله‌های گروه بازهنجارش (RG) نامیده می‌شوند. (اینها، تبدیلاتی را توصیف می‌کنند که از خاصیت گروه پیروی می‌کنند و طرحی بازهنجارش به‌شمار می‌آیند.) اگر تابع پارش برای یک مقدار K' معلوم باشد، می‌توانیم با این رابطه بازگشتی یا "بازهنجارش"، عبارت $\ln Q = Ng(K)$ را به‌ازای سایر مقادیر به‌دست آوریم. توجه کنید که در بازهنجارش به‌دست آمده از (۶) و (۷)، ثابت جدید جفت‌شدگی، K' ، که از (۶) محاسبه می‌شود، همواره از K کمتر است.

یک مجموعه دیگر از معادله‌های RG به این قرار خواهد بود

$$K = (1/2)\cosh^{-1}(e^{2K'}) \quad (8)$$

که معکوس (۶) است، و

$$g(K) = (1/2)g(K') + (1/2)\ln 2 + K'/2 \quad (9)$$

که با توجه به $f(K) = 2\exp(K')$ به‌دست می‌آید.

■ تمرین ۵-۱۲ این معادلات RG را به‌دست آورید و نشان دهید که $K > K'$ است.

برای اینکه به چگونگی رفتار این معادلات پی ببریم، از (۸) و (۹) بهره می‌گیریم و از یک مقدار کوچک ثابت جفت‌شدگی شروع می‌کنیم. با کاربرد مکرر، به کمیت $g(K)$ در مقادیر متوالیاً بزرگتر ثابت جفت‌شدگی خواهیم رسید. اینک با $K' = 0$ آغاز می‌کنیم. برای چنین ثابت جفت‌شدگی کوچک، برهم‌کنشهای بین اسپینها تقریباً نادیده گرفته می‌شوند. به این ترتیب،

$$Q(0, N) \approx Q(0, 1, N) \approx 2^N \text{ در نتیجه}$$

$$g(0, 1) \approx \ln 2$$

اکنون، تکرار را آغاز می‌کنیم. از (۸) و (۹) خواهیم رسید به

$$K = 0,100334$$

$$g(K) = 0,698147$$

حال این ارقام را به عنوان کمیت‌های K پریمدار جدید به کار می‌بریم. پس از محاسبه می‌رسیم به

$$K = 0,327447$$

$$g(K) = 0,745814$$

والی آخر.

دقیق	گروه بازبهنجارش	K
0,693197	$\ln 2$	0,1
0,698147	0,698147	0,100334
0,745814	0,745814	0,327447
0,883210	0,883204	0,636247
1,106302	1,106299	0,972710
1,386080	1,386078	1,316710
1,697968	1,697968	1,662637
2,026877	2,026876	2,009049
2,364537	2,364536	2,355582
2,706634	2,706633	2,702146

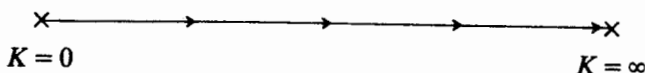
کاربرد متوالی
معادله‌های (۸) و (۹)
RG

توجه کنید که چگونه هر مرحله تکرار، به نتیجه حتی صحیحتری ختم می‌شود. اگر در جهت مخالف حرکت می‌کردیم، چه اتفاقی می‌افتاد؟

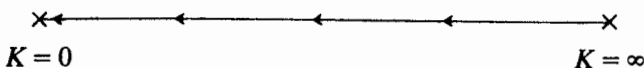
تمرین ۵-۱۳ به ازای $K = 10$ شروع کنید که برای تقریب کردن به کافی بزرگ است. معادله‌های (۶) و (۷) RG را به کار بگیرید، و جدولی نظیر جدول بالا تشکیل دهید، اما با پیشروی از K بزرگ به K کوچک، نشان دهید که با کاربرد معادله‌های (۸) و (۹)،

خطاهای m امین تکرار، 2^{-n} برابر کوچکتر از خطای برآورد اولیه g هستند؛ آنگاه نشان دهید که خطاها، هنگامی که (۶) و (۷) را به کار می‌بندید به طور نمایی افزایش می‌یابند. ■

کاربرد متوالی معادله‌های RG را می‌توان با نمودار زیر نمایش داد. هر مورد تکرار با استفاده از معادله (۸) به مقادیر بالاتر K می‌انجامد



هر تکرار با استفاده از معادله (۶) به مقادیر پایینتر K می‌انجامد

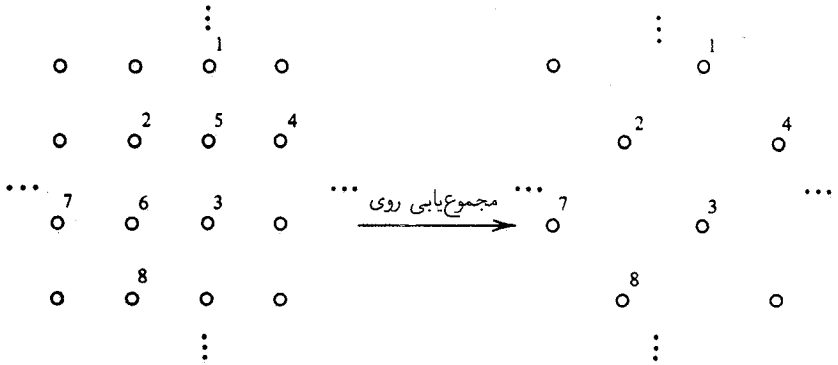


دو نقطه وجود دارند که برای آنها رابطه بازگشتی K را تغییر نمی‌دهد. این مقادیر K را نقاط ثابت می‌نامند. این امر که بین $K = 0$ و $K = \infty$ شارش بلاانقطاع وجود دارد (یعنی، در K متناهی نقاط ثابت وجود ندارد)، بر این امر دلالت می‌کند که در مدل آیزینگ یک بعدی، هیچ امکانی برای یک گذار فاز وجود ندارد.

با حذف درجه‌های آزادی، مسئله را به یک مسئله تقریباً همسان با یک مقیاس طولی بزرگتر تبدیل می‌کنیم. در این مثال یک بعدی حذف درجه‌های آزادی به یک ثابت جفت‌شدگی کوچکتر منجر می‌شود. این پدیده از نظر فیزیکی قابل فهم است، زیرا هیچ نظم بلندبردی (به استثنای مقدار $T = 0$ ، یعنی، $K \rightarrow \infty$) وجود ندارد، و از این رو مقیاسهای طولی بلندتر باید به نظم کمتری، و بنابراین، یک K کوچکتر مرتبط باشند. با حذف درجه‌های آزادی، به سوی K کوچکتر حرکت می‌کنیم. به این طریق مسئله را به یک جفت‌شدگی ضعیف تبدیل می‌کنیم که در آن K نزدیک به صفر است. در نزدیکی یک نقطه ثابت بدیهی، نظیر $K = 0$ ، خواص کمی به سهولت از نظریه اختلال محاسبه می‌شوند.

توجه کنید که در نقاط ثابت ∞ و $K = 0$ ، برای این سیستم، شبکه به ترتیب کاملاً بی‌نظم یا منظم است. هرگاه شبکه کاملاً منظم باشد، سیستم، مستقل از مقیاسی طولی که به آن نگریسته می‌شود، یکسان به نظر می‌رسد. همین حکم در خصوص حالت کاملاً بی‌نظم هم صادق است. ناوردایی در قبال تبدیل مقیاس طولی، یک خصلت اساسی نقاط ثابت RG است، حتی اگر آنها نقاط ثابت بدیهی ∞ و $K = 0$ باشند

برای سیستمهایی که یک گذار فاز را نشان می‌دهند، مانند مغناطیس آیزینگ دوبعدی، نقاط ثابت غیر بدیهی وابسته به گذارهای فاز پیدا خواهند شد.



شکل ۵-۱۰ زدودن نصف اسپینها در یک شبکه مربعی.

۷-۵ نظریه RG برای مدل آیزینگ دوبعدی^۱

حال به سیستمی نگاه می‌کنیم که یک گذار فاز را به نمایش می‌گذارد. نخستین گام در نظریه RG عبارت است از مجموع‌یابی روی یک زیرمجموعه از همه اسپینهای سیستم. یکی از گزینه‌های ممکن این زیرمجموعه را در شکل ۵-۱۰ نشان داده‌ایم. در این شکل، دایره‌های باقیمانده بازنمای آن اسپینهایی‌اند که هنوز جمع نشده‌اند. توجه کنید که اسپینهای باقیمانده شبکه‌ای را تشکیل می‌دهند که مربعی ساده است (ولو آنکه 45° چرخیده باشد) درست مانند شبکه اصلی.

برای انجام مجموع‌یابی روی نصف اسپینها، مجموع‌یابی در تابع پارش بنیادی، Q ، را افزاز می‌کنیم، به طوری که هر اسپین دیگری فقط در یک عامل بولتزمن ظاهر می‌شود

$$Q = \sum_{s_1, s_2, \dots} \dots \exp[Ks_\delta(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] \times \exp[Ks_\epsilon(s_2 + s_3 + s_7 + s_8)] \dots$$

به این ترتیب، با تشکیل مجموعه‌ها روی هر اسپین دیگر، داریم

$$Q = \sum_{\{s_i \text{ های باقیمانده} \}} \dots \{ \exp[K(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] + \exp[-K(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] \} \times \{ \exp[K(s_2 + s_3 + s_7 + s_8)] + \exp[-K(s_2 + s_3 + s_7 + s_8)] \} \dots$$

۱. اطلاعات بیشتر در باب مطالب این بخش در مقاله زیر آمده است.

در اینجا نیز، مطابق مدل آیزینگ یک بعدی، می خواهیم یک تبدیل کادانف پیدا کنیم که این تابع پارش را که به طور پاره ای جمع شده، به صورتی درآورد که درست مانند صورت جمع بسته نشده اصلی به نظر آید. این کار کاملاً میسر نیست. در عوض، تابع پارش جدید، عبارت است از تابعی که در خور یک سیستم با هامیلتونی مشابه ولی کلی تر است. برای اینکه به علت این امر پی بریم، می توانیم بنویسیم

$$\begin{aligned} \exp[K(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] + \exp[-K(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] \\ = f(K) \exp[K'(s_1 s_2 + s_1 s_4 + s_2 s_3 + s_3 s_4)] \\ \uparrow \\ \boxed{?} \end{aligned}$$

و لازم است که این معادله برای همه گزینه های غیر هم ارز (s_1, s_2, s_3, s_4) صادق باشد. برای برآورده کردن این شرط، چهار امکان وجود دارد

$$\begin{aligned} s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = \pm 1 \\ s_1 = s_2 = s_3 = -s_4 = \pm 1 \\ s_1 = s_2 = -s_3 = -s_4 = \pm 1 \\ s_1 = -s_2 = s_3 = -s_4 = \pm 1 \end{aligned}$$

اما فرض بالا فقط دو درجه آزادی، $f(K)$ و $K'(K)$ ، دارد. بنابراین، نمی تواند کارساز باشد. ساده ترین امکانی که می تواند مؤثر باشد، عبارت است از

$$\begin{aligned} e^{K(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)} + e^{-K(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)} = f(K) \exp[(1/2)K_1 \\ \times (s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_1) \\ + K_2(s_1 s_3 + s_2 s_4) + K_3 s_1 s_2 s_3 s_4] \end{aligned} \quad (10)$$

از طریق جایگذاری این چهار امکان به ازای (s_1, s_2, s_3, s_4) در عبارت بالا، خواهیم داشت

$$\begin{aligned} e^{\uparrow K} + e^{-\uparrow K} &= f(K) \exp(\uparrow K_1 + \uparrow K_2 + K_3) \\ e^{\uparrow K} + e^{-\uparrow K} &= f(K) e^{-K_3} \\ \uparrow &= f(K) \exp(-\uparrow K_2 + K_3) \\ \uparrow &= f(K) \exp(-\uparrow K_1 + \uparrow K_2 + K_3) \end{aligned}$$

هر چهار عبارت بالا دارای جواباند. این جوابها عبارتاند از

$$K_1 = \frac{1}{4} \ln \cosh(4K)$$

$$K_2 = \frac{1}{8} \ln \cosh(4K)$$

$$K_3 = \frac{1}{8} \ln \cosh(4K) - \frac{1}{4} \ln \cosh(2K)$$

و

$$f(K) = 2[\cosh(2K)]^{1/2}[\cosh(4K)]^{1/8}$$

تمرین ۵-۱۴ این معادله‌ها را به دست آورید.

از ترکیب معادله (۱۰) با تابع پارشی که به طور پاره‌ای جمع بسته شده باشد، خواهیم داشت

$$Q(K, N) = [f(K)]^{N/2} \sum_{\{s_i \text{ های باقیمانده}\}} \cdots \{ \exp[(K_1/2)(s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_5) + K_2(s_1 s_3 + s_2 s_4) + K_3 s_1 s_2 s_3 s_4] \} \\ \times \{ \exp[(K_1/2)(s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_5 + s_5 s_6) + K_2(s_2 s_4 + s_3 s_5) + K_3(s_2 s_4 + s_3 s_5) + K_3 s_2 s_3 s_4 s_5] \} \cdots$$

توجه کنید که هر زوج نزدیکترین همسایه، دقیقاً دوبار تکرار شده است. مثلاً $s_2 s_3$ ، در عامل بولتزمن حاصل مجموع‌یابی روی s_5 ، و در عامل ناشی از مجموع‌یابی روی s_6 ، بیش می‌آیند. ولی نزدیکترین همسایه‌های بعدی (همسایه‌های دوم) (مثلاً $s_1 s_3$ و $s_2 s_4$) هر کدام فقط یک‌بار ظاهر می‌شوند؛ و مجموعه‌های چهار اسپینی پیرامون مربع (مثلاً $s_1 s_2 s_3 s_4$) نیز فقط هر کدام یک‌بار ظاهر می‌شوند. به این ترتیب داریم

$$Q(K, N) = \sum_{\text{اسپینها}} \exp \left[K \sum_{ij} s_i s_j \right] \\ = [f(K)]^{N/2} \sum_{\text{اسپینها}} \exp \left[K_1 \sum_{ij} s_i s_j + K_2 \sum_{lm} s_l s_m + K_3 \sum_{pqrt} s_p s_q s_r s_t \right]$$

که در آن مجموع دوپرمی روی همه اسپینهای بعدی (در شبکه $N/2$ اسپینها) که از همه نزدیکترند، و مجموع سهپرمی روی همه مجموعه‌های چهاراسپینی همسایه پیرامون مربع است. دقت کنید که چه اتفاقی افتاده است. درجه‌های آزادی را حذف کرده‌ایم، و ناشی از توپولوژی در سیستم دوبعدی، یعنی، درجه بالای ارتباط — برهم‌کنشهای حاصل، بین درجه‌های آزادی باقیمانده، پیچیده‌تر از برهم‌کنشهای مسئله اصلی‌اند. این رویداد، عبارت است از اوضاع و احوال متداول در سیستمهای برهم‌کنش‌کننده غیربدهی ناصفر. در اینجا نیز می‌بینیم که وقتی مایعات را بررسی می‌کنیم، دوباره همین وضعیت پیش می‌آید. به دلیل وجود این برهم‌کنشهای پیچیده‌تر است که این معادله آخری به صورتی نیست که برای آن یک محاسبه RG کامل قابل اجرا باشد. برای ادامه کار، باید مجموع‌یابی تابع پارش با مجموع‌یابی پاره‌ای را به گونه‌ای تقریب کنیم که کمیت با مجموع‌یابی پاره‌ای، شبیه تابعی باشد که مجموع‌یابی نشده است. ساده‌ترین تقریب، آن است که از K_1 و K_2 به کلی چشمپوشی کنیم؛ که منجر می‌شود به

$$Q(K, N) \approx [f(K)]^{N/2} Q(K_1, N/2)$$

با

$$K_1 = \frac{1}{4} \ln \cosh(4K)$$

این معادلات، با معادله‌هایی که در تحلیل یک بعدی به دست آوردیم، هم‌ارزند. در مورد این معادلات نیز هیچ گذار فازی پیش‌بینی نمی‌شود. برای اینکه نتایج بهتری به دست آوریم، باید دستکم K_2 را منظور کنیم. طرح ساده برای انجام این کار، یک تقریب شبیه به "میدان میانگین" است که می‌کوشد، آثار برهم‌کنشهای بدون نزدیکترین همسایه را با یک جفت‌شدگی تغییر یافته را بین نزدیکترین همسایه جای دهد

$$K_1 \sum_{ij}' s_i s_j + K_2 \sum_{lm}'' s_l s_m \approx K'(K_1, K_2) \sum_{ij}' s_i s_j$$

حاصل این تقریب عبارت است از

$$Q(K, N) = [f(K)]^{N/2} Q[K'(K_1, K_2), N/2]$$

عبارت $g(K) = N^{-1} \ln Q(K, N)$ را برای انرژی آزاد بر اسپین منظور می‌کنیم، در نتیجه

$$g(K) = \frac{1}{4} \ln f(K) + \frac{1}{4} g(K')$$

یا

$$g(K') = 2g(K) - \ln\{2[\cosh(2K)]^{1/2}[\cosh(4K)]^{1/8}\} \quad (11)$$

تمرین ۱۵-۵ فرمولهای بالا را به دست آورید.

می توان K' را با در نظر گرفتن انرژی سیستم هنگامی که همه اسپینها همخطاند، محاسبه کرد. نظر به اینکه در یک شبکه مکعبی دوبعدی با $N/2$ اسپین، تعداد N پیوند نزدیکترین همسایه، و نیز N پیوند نزدیکترین همسایه بعدی (دوم) وجود دارد، هرگاه همه اسپینها همخط باشند، داریم

$$K_1 \sum_{ij} s_i s_j = NK_1, \quad K_2 \sum_{lm} s_l s_m = NK_2$$

در نتیجه برابردمان به این صورت است

$$K' \approx K_1 + K_2$$

یا، از معادله های $K_1(K)$ و $K_2(K)$

$$K' = \frac{3}{8} \ln \cosh(4K) \quad (12)$$

این معادله (۱۲) دارای یک نقطه ثابت غیربدیهی است! یعنی، یک K_c متناهی وجود دارد که در رابطه،

$$K_c = \frac{3}{8} \ln \cosh(4K_c)$$

صدق می کند و در واقع مقدارش عبارت است از

$$K_c = 0.50698$$

معادله های (۱۲) و (۱۱) معادله های RG هستند که می توان آنها را برای پیش بینی خواص

ترمودینامیکی مدل آیزینگ دوبعدی، به روش تکرار، حل کرد. الگوی شارش به دو جزء تقسیم می شود

$$\begin{array}{c} \times \longleftarrow \longleftarrow \longleftarrow \times \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \times \\ K = 0 \qquad \qquad \qquad K_c \qquad \qquad \qquad K = \infty \end{array}$$

تمرین ۱۶-۵ نشان دهید که به ازای $K < K_c$ ، معادله (۱۲) به نامساوی $K' < K$ می انجامد. به همین ترتیب، نشان دهید که به ازای $K > K_c$ ، حاصل معادله (۱۲) عبارت است از $K' > K$.

نظر به اینکه تکرارها جدا از K_c انجام می گیرند، این نقاط ثابت ناصفر، نقاط ثابت ناپایدار نامیده می شوند. اما، نقاط ثابت بدیهی در $0, \infty$ ، را نقاط ثابت پایدار می گویند. برای تحقق بخشیدن معادله های RG، (۱۱) و (۱۲)، خوب است آنها را معکوس کنیم

$$K = \frac{1}{4} \cosh^{-1}(e^{4K'/3}) \quad (۱۲ \text{ الف})$$

و

$$g(K) = \frac{1}{4} g(K') + \frac{1}{4} \ln \{ 2 e^{2K'/3} [\cosh(4K'/3)]^{1/4} \} \quad (۱۱ \text{ الف})$$

تمرین ۱۷-۵ این معادله ها را به دست آورید.

از بسطهای تیلور در نزدیکی $K = K_c$ ، به این نتیجه می رسیم که ظرفیت گرمایی

$$C = \frac{d^2}{dK^2} g(K)$$

به ازای $K \rightarrow K_c$ ، واگراست؛ بنابراین قانون توان داریم

$$C \propto |T - T_c|^{-\alpha},$$

که در اینجا $T = (J/k_B K)$ ، و

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 - \ln 2 / \ln(dK'/dK|_{K=K_c}) \\ &= 0.131 \end{aligned}$$

تمرین ۱۸-۵ درستی این نتیجه‌گیرها را تحقیق کنید.

به این ترتیب، به نقطه ثابت K_c یک گذار فاز مرتبط می‌کنیم. دمای بحرانی از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\frac{J}{k_B T_c} = 0.50698$$

که نزدیک به مقدار دقیق زیر است

$$\frac{J}{k_B T_c} = 0.44069$$

که از حل انزاگر به دست می‌آید. پیش‌بینی RG مربوط به ظرفیتی گرمایی که اندکی واگراست، با نتیجه انزاگر، به قرار زیر، از لحاظ کیفی منطبق است

$$C \propto -\ln|T - T_c|$$

این کاربرد معادله‌های RG نشان می‌دهد که حتی با تقریبهای خام نیز، نظریه RG شگردی قدرتمند در بررسی مسائل چند جسمی به شمار می‌آید. پیش از خاتمه این بحث، برخی ملاحظات را که در این بخش آمدند، مجموع‌یابی می‌کنیم. اولاً، همبندی یا توپولوژی که اشتراک عمل و یک گذار فاز به وجود می‌آورد، با انتگرال‌گیری و کنار گذاشتن درجه‌های آزادی، به برهم‌کنشهای هر چه پیچیده‌تری منجر می‌شود. مثلاً، یک بار دیگر شبکه مربعی تصویر شده در آغاز این بخش را در نظر می‌گیریم. جمع‌زدن روی حالت‌های مختلف اسپین ۵ به این معناست که آن درجه آزادی را نمونه‌گیری بولتزن کرده‌ایم. چون اسپین ۵ مستقیماً با اسپینهای ۱، ۲، ۳، ۴ جفت شده است، مجموع وزندار بولتزن روی افت‌وخیزهای اسپین ۵ (یعنی، حالت‌های پیکربندی آن) به حالت خاص هر یک در این چهار اسپین دیگر بستگی دارد. از این رو، مثلاً اسپین ۴ حالت اسپین ۱ را به کمک افت‌وخیزهای اسپین ۵ "احساس" می‌کند. در شبکه‌ای که پس از جمع‌زدن روی $N/2$ اسپینها باقی می‌ماند، اسپینهای ۱ و ۴ نزدیکترین همسایه نیستند. اسپینهای ۱ و ۳ هم نیستند. با این همه، این اسپینها هم در مرحله دوم شگرد RG به نحو آشکاری جفت شده‌اند. برهم‌کنشهای پیچیده از همین جا ناشی می‌شوند. این جفت‌شدگیهای جدید، نسبت به همبندی مدل آشکارا ذاتی‌اند، در حالت یک‌بعدی، این درجه همبندی حضور ندارد. با حذف درجه‌های آزادی، برهم‌کنشهای پیچیده‌تر به وجود نمی‌آیند، و هیچ گذار فازی ظاهر نمی‌شود.

در واقع هم، هنگامی که از شگرد RG بهره می‌گیریم و از برهم‌کنشهای پیچیده چشم می‌پوشیم، نمی‌توانیم وجود گذار فاز در مدل دوبعدی را پیش‌بینی کنیم. یکی از راههای تأمل در خصوص

تغییراتی که به هنگام حذف درجات آزادی در برهم‌کنشها ایجاد می‌شود، تصویر یک فضای پارامتری برهم‌کنش چند بعدی برای ثابتهای K_1, K_2, K_3 و K_4 است. در آن صورت، تابع پارش به همه این پارامترها بستگی خواهد داشت، یعنی

$$Q = Q(K_1, K_2, K_3, \dots; N)$$

که در آن سه نقطه (\dots) برای نمایاندن ثابتهای جفت‌شدگی همه برهم‌کنشهای قابل تصور (مثلاً، برهم‌کنشهای شامل شش اسپین) به‌کار رفته است. تابع پارش که در عمل مورد توجه است، عبارت خواهد بود از $Q(K, \circ, \circ, \dots; N)$ ، اما برای نخستین برهم‌کنش به شیوه RG ، داریم

$$Q(K, \circ, \circ, \dots; N) = [f(K)]^{N/2} Q(K_1, K_2, K_3, \circ, \dots; N/2)$$

بنابراین، برای محاسبه تابع پارش به‌شیوه RG ، باید تبدیل ثابتهای جفت‌شدگی در یک فضای چندبعدی را بررسی کرد. فقط از طریق یک تقریب است که می‌توان شارش را در این فضای پارامتری به یک خط محصور کرد.

در خانمه این بحث خاطر نشان می‌کنیم که اگرچه این نظریه اصلاً برای مطالعه‌گذارهای فاز مرتبه دوم مطرح شده است، اما مفاهیم مقیاس طولی و تبدیلیهای کادانف، شارش در فضای هامیلتونی یا پارامترهای جفت‌شدگی و نقاط ثابت بسی فراتر از این کاربردها هستند، و عنقریب راه خود را در شاخه‌های گوناگونی در فیزیک، شیمی، و مهندسی خواهند گشود.

۸-۵ بکریختی بین سیستم مکانیک کوانتومی دوترازی و مدل آیزینگ

یکی از دلایل اهمیت تکنیکهای مکانیک آماری، همچون روش گروه بازبهنجارش، در شاخه‌های مختلف علوم فیزیکی، ناشی از بکریختی بین نظریه کوانتومی و مکانیک آماری کلاسیکی است. در اینجا، این ارتباط را با نشان دادن چگونگی همریختی رفتار آماری یک سیستم کوانتومی دوحالتی با رفتار مدل آیزینگ کلاسیکی، توضیح می‌دهیم.

مدل توصیف شده در تمرین ۳-۲۱ را در نظر می‌گیریم. در حالت خاص، یک ذره مکانیک کوانتومی (یک الکترون در یک ترکیب والانس آمیخته) را از نظر می‌گذرانیم که بین دو حالت جایگزیده متفاوت در حال افت‌وخیز یا تشدید است. همین که ذره از یک موضع به موضع دیگر حرکت می‌کند، انحراف از میانگین دوقطبی سیستم، تغییر علامت می‌دهد. این وردش‌پذیری دوقطبی، به میدان الکتریکی لحظه‌ای محیط پیرامون، فرصت جفت‌شدن با سیستم را می‌دهد.

در صورت ماتریسی، هامیلتونی و عملگر دوقطبی سیستم دو حالتی، عبارت‌اند از

$$\mathcal{H}_0 = \begin{bmatrix} 0 & -\Delta \\ -\Delta & 0 \end{bmatrix} \quad \text{و} \quad m = \begin{bmatrix} \mu & 0 \\ 0 & -\mu \end{bmatrix}$$

تمرین ۱۹-۵ نشان دهید که ویژه انرژیهای این هامیلتونی عبارت‌اند از $\pm\Delta$ [یعنی، فاصله بین دو تراز 2Δ است، و ویژه بردارها با $(1, \pm 1)$ متناسب‌اند].

جفت شدن با میدان الکتریکی، \mathcal{E} ، به هامیلتونی کل زیر منجر می‌شود

$$\mathcal{H}_0 - \mathcal{E}m$$

فرض خواهیم کرد که محیط پیرامونی در مقایسه با سیستم کوانتایی کند و کم تحرک است. یعنی، \mathcal{E} دینامیکی نیست و بدینسان، \mathcal{E} عملگر نیست. به‌ازای یک \mathcal{E} معلوم، تابع پارش سیستم دو تراز عبارت است از

$$Q(\mathcal{E}) = \text{Tre}^{-\beta(\mathcal{H}_0 - m\mathcal{E})},$$

که در آن، رد ماتریس، Tr ، روی دو حالت سیستم کوانتایی برقرار است. گام بعدی یک ترفند تعیین‌کننده است. عملگر بولتزمن را به تعداد P عامل یکسان تقسیم می‌کنیم

$$Q(\mathcal{E}) = \text{Tr}[e^{-(\beta/P)(\mathcal{H}_0 - m\mathcal{E})}]^P \quad (13)$$

اگر P به اندازه کافی بزرگ باشد، می‌توان از نتیجه حاصل استفاده کرد

$$e^{-(\beta/P)(\mathcal{H}_0 - m\mathcal{E})} = e^{-(\beta/P)\mathcal{H}_0} e^{(\beta/P)m\mathcal{E}} [1 + O(\beta/P)^2] \quad (14)$$

تمرین ۲۰-۵ این عملگرهای نمایی را بسط دهید و ثابت کنید که سمت چپ و سمت راست این معادله، از طریق مرتبه اول در β/P صدق می‌کنند، و نیز، انحراف در مرتبه دوم شامل جابه‌جاگر $[\mathcal{H}_0, m]$ است.

بدینسان، از طریق گرایش به کمیت‌های بزرگ P ، می‌توانیم از دشواریهای ریاضی مربوط به عملگرهای جابه‌جاناپذیر اجتناب کنیم. لیکن باید به‌جای آنها، تعداد P عملگر بولتزمن مجزا، $\exp[-(\beta/P)(\mathcal{H}_0 - m\mathcal{E})]$ را منظور کنیم. عناصر ماتریسی هر کدام از این عملگرها را می‌توان به صورت زیر تحلیل کرد: هرگاه $u = \pm 1$ حالت کوانتایی سیستم را نشان دهد، داریم

$$\langle u|m|u' \rangle = \delta_{uu'} \mu u \quad (15)$$

و

$$\begin{aligned} \langle u|\mathcal{H}_0|u' \rangle &= -(1 - \delta_{uu'})\Delta \\ &= (uu' - 1)\Delta/2 \end{aligned} \quad (16)$$

در نتیجه، از (۱۶) داریم

$$\langle u|e^{-\varepsilon\mathcal{H}_0}|u' \rangle = \begin{cases} 1 + O(\varepsilon^2), & u = u' = \pm 1 \\ \varepsilon\Delta + O(\varepsilon^2), & u \neq u' = \pm 1 \end{cases}$$

یا

$$\langle u|e^{-\varepsilon\mathcal{H}_0}|u' \rangle = \sqrt{\varepsilon\Delta} e^{-uu' \ln \sqrt{\varepsilon\Delta}} [1 + O(\varepsilon^2)] \quad (17)$$

به‌علاوه، از (۱۵)، می‌رسیم به

$$\langle u|e^{\varepsilon m\mathcal{E}}|u' \rangle = \delta_{uu'} e^{\varepsilon\mu u\mathcal{E}} \quad (18)$$

بنابراین، از ترکیب (۱۴)، (۱۷) و (۱۸) داریم

$$\begin{aligned} \langle u|e^{-\varepsilon(\mathcal{H}_0 - m\mathcal{E})}|u' \rangle &= \sqrt{\varepsilon\Delta} \exp[-uu' \ln \sqrt{\varepsilon\Delta} \\ &\quad + \varepsilon\mu\mathcal{E}u] [1 + O(\varepsilon^2)] \end{aligned} \quad (19)$$

که در آن

$$\varepsilon = \beta/P$$

در تمرین ۵-۲۶ این موضوع بررسی خواهد شد که چگونه جفت‌شدگی این مدل دوحالتی به یک میدان الکتریکی افت‌وخیزکننده کند، می‌تواند موجب آغاز مرحله جایگزینی یا فروکشی تونل‌زنی شود، و در مغناطیس آیزینگ هم‌ریخت، این جایگزینی با یک گذار منظم-بی‌نظم متناظر است. به عنوان یک پیش‌درآمد برای آن تمرین، ویژه‌مقدارهای انرژی مسئله را مورد بررسی قرار می‌دهیم. به‌ازای یک مقدار معلوم \mathcal{E} ، به کمک قطرسازی هامیلتونی 2×2 ، دو تراز انرژی زیر به‌دست می‌آید (تمرین ۳-۲۱)

$$\pm \sqrt{\Delta^2 + \mu^2 \mathcal{E}^2}$$

اکنون فرض کنید که در غیاب سیستم دوحالتی، میدان الکتریکی به‌آهستگی افت‌وخیز می‌کند و مطابق یک توزیع احتمال گاوسی

$$P(\mathcal{E}) \propto \exp(-\beta \mathcal{E}^2 / 2\sigma)$$

که در آن σ پارامتر تعیین‌کننده اندازه افت‌وخیزهای میدان الکتریکی نوعی است؛ در واقع، در غیاب سیستم دوحالتی داریم

$$\langle \mathcal{E} \rangle = 0$$

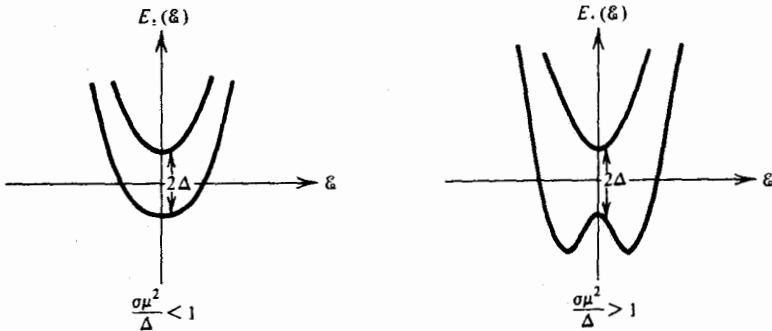
و

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle = \sigma / \beta$$

این اطلاعات، به‌اضافه ترازهای انرژی مربوط به سیستم دو حالتی جفت‌شده با میدان، این امکان را پدید می‌آورد که انرژیهای مربوط به کل سیستم را بنویسیم

$$E_{\pm}(\mathcal{E}) = \mathcal{E}^2 / 2\sigma \pm \sqrt{\Delta^2 + \mu^2 \mathcal{E}^2}$$

دو انرژی $E_{\pm}(\mathcal{E})$ وجود دارد، زیرا کار برگشت‌پذیر برای تغییر \mathcal{E} بستگی به این امر دارد که آیا سیستم دوحالتی در حالت پایه خود است یا در حالت برانگیخته‌اش. توجه کنید که فرض ما مبتنی بر اینکه افت‌وخیزهای \mathcal{E} بطی‌اند، در واقع این فرض است که این افت‌وخیزها به گذارهایی بین دو حالت کوانتومی مانا منجر نمی‌شوند. به زبان مرسوم مکانیک کوانتومی، این فرض را تقریب بی‌درو می‌گویند. در شکل ۵-۱۲، تصاویر سطح انرژی متناظر برای این مسئله را مشاهده می‌کنید



شکل ۱۲-۵ انرژیهای جفت شده با یک میدان سیستم دو حالتی.

که هرگاه افت و خیزهای ξ به اندازه کافی بزرگ باشند یعنی، هرگاه $\Delta > \sigma\mu^2$ در آن صورت آرایش به ازای $\xi = 0$ ، در حالت پایه ناپایدار است. کمینه‌های حالت پایه پایدار با وضعیت متناظرند که در آن، سیستم دو حالتی به یک میدان الکتریکی خالص جفت شود. این میدان، تقارن دوقطبی سیستم دو حالتی را می‌شکند و آن را به یک دوقطبی ناصفر سوق می‌دهد، و قطبیت خالص با یک جایگزینی دوقطبی یا حذف تونل زنی آن متناظر است.

این رفتار گذار فاز مانند، نقش عمده‌ای در تنوع پدیده‌های کوانتومی فاز چگالیده از جمله فرایندهای انتقال الکترون بازی می‌کند. خواننده پس از مطالعه تمرین ۵-۲۶، می‌تواند این پدیده‌ها را به طریق زیر مجدداً بررسی کند: دوقطبی در حال تشدید ناشی از علامت تناوبی در گذار آن از یک آرایش به آرایش دیگر، به مراتب با شدت بسی کمتر از دوقطبی جایگزیده بدون تشدید، با میدان الکتریکی جفت می‌شود؛ از این رو برهم‌کنش قوی از زاویه انرژی‌تیتیکی، یک برهم‌کنش مطلوب است، زیرا به ازای مقداری از σ که به اندازه کافی بزرگ باشد، میدان الکتریکی انعطاف‌پذیر، می‌تواند افت و خیز کند و در جهت موازی با دوقطبی قرار گیرد. همین رجحان در جهت یک برهم‌کنش قوی و از لحاظ انرژی‌تیتیکی مفید است که به تقارن شکسته و جایگزیده شدن قابل مشاهده در این مدل و در رفتار بسیاری از سیستمهای مولکولی موجود در طبیعت می‌انجامد. به این نوع پدیده‌های جایگزیده، غالباً خودگیراندازی می‌گویند.

آخرین ملاحظه پیش از پایان این بخش به صورت یک پیشنهاد مطرح می‌شود کلامی من باب دقت و توجه، و همچنین کلامی در ترغیب و تشویق: برای تعمیم یگریختی‌ای که بین یک سیستم کوانتومی دو حالتی و مغناطیس آیزننگ تحصیل کردیم اهتمام بورزید. بالاخص، یک سیستم کوانتومی با سه (یا چند) حالت را در نظر بگیرید. به روشنی پی خواهید برد که نمونه برداری مسیرهای کوانتومی در قالب یک مسئله مکانیک آماری کلاسیکی جای می‌گیرد. اما، در حال حاضر در شرایط کلی، جفت‌شدگی نزدیکترین همسایه‌ها بین "اسپینهای" چند حالتی، اعداد مختلط را شامل می‌شود. این خصلت به معنای آن است که باید مجموعه‌های موزون بولترمن با علامتهای تناوبی را

محاسبه کنیم. به بیان دیگر، سیستمهای کوانتومی سه یا چند حالتی با سیستمهای آیزینگ مانند کلاسیکی، که برای برخی از حالتها مشخص دارای "احتمالهای" منفی هستند، همریخت اند. می‌توانید بررسی کنید که کدام خصلت مدل دوحالتی این امکان را پیش می‌آورد که از این مشکل اجتناب ورزیم، و آنگاه می‌توانید روشی ابداع کنید که مسئله احتمالهای منفی برای سه یا چند حالت را منتفی کند. چنانچه در حالت کلی موفق شدید آن را به صورت مقاله منتشر کنید!

تمرینهای اضافی

۲۱-۵ تابع پارش بندادی برای مغناطیس آیزینگ یک‌بعدی در یک میدان مغناطیسی خارجی عبارت است از

$$Q = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N = \pm 1} \exp \left[\sum_{i=1}^N (hs_i + K s_i s_{i+1}) \right]$$

که در آن $K = \beta J$, $h = \beta \mu H$ ، و از شرایط کرانه‌ای تناوبی بهره برده می‌شود؛ یعنی، $s_1 = s_{N+1}$. (الف) نشان دهید که می‌توان Q را به صورت زیر بیان کرد

$$Q = \text{Tr} \mathbf{q}^N$$

که در آن \mathbf{q} ، ماتریسی به قرار زیر است:

$$\mathbf{q} = \begin{bmatrix} \exp(-h + K) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(h + K) \end{bmatrix}$$

[راهنمایی: توجه کنید که مجموع‌بایی متغیر مستقل نمایی در معادله Q را می‌توان به صورت $[h(s_i + s_{i+1})/2 + K s_i s_{i+1}]$ نوشت.]

(ب) با توجه به اینکه رد ماتریس، مستقل از شیوه نمایش آن است، نشان دهید که Q را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Q = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

که در آن λ_+ و λ_- به ترتیب ویژه مقادیرهای بزرگتر و کوچکتر ماتریس \mathbf{q} به شمار می‌آیند. (ج) این ویژه مقادیرها را تعیین کنید، و نشان دهید که در حد ترمودینامیکی ($N \rightarrow \infty$) خواهیم داشت

$$\frac{\ln Q}{N} = \ln \lambda_+ = K + \ln \{ \cosh(h) + [\sinh^2(h) + e^{-2K}]^{1/2} \}$$

این روش محاسبه یک تابع پارش، روش ماتریس انتقال نام دارد.

(د) مقدار مغناطش متوسط را بیابید و نشان دهید که این مغناطش به ازای $h \rightarrow 0^+$ صفر می شود. [راهنمایی: می توان $\langle s_1 \rangle$ را با دیفرانسیل گیری از $N^{-1} \ln Q$ نسبت به h تعیین کرد.]
 ۲۲-۵ مدل آیزینگ یک بعدی در میدان مغناطیسی خارجی را در نظر بگیرید. هرگاه متغیرها را به نحو مناسبی خلاصه کنیم، تابع پارش بندادی را به صورت زیر می آوریم

$$Q(K, h, N) = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} \exp \left[h \sum_{i=1}^N s_i + K \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} \right]$$

(الف) نشان دهید که از طریق مجموع یابی روی همه اسپینهای زوج، داریم

$$Q(K, h, N) = [f(K, h)]^{N/2} Q(K', h', N/2)$$

که در آن

$$h' = h + (\frac{1}{2}) \ln [\cosh(2K + h) / \cosh(-2K + h)]$$

$$K' = (\frac{1}{4}) \ln [\cosh(2K + h) \cosh(-2K + h) / \cosh^2(h)]$$

و

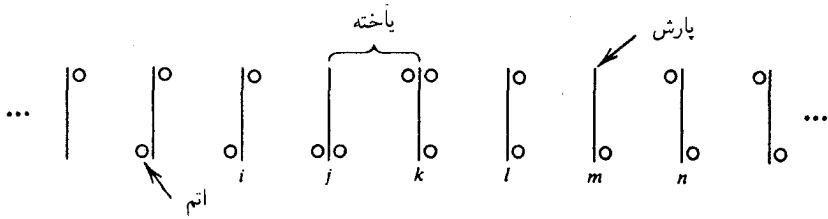
$$f(K, h) = 2 \cosh(h) [\cosh(2K + h) \times \cosh(-2K + h) / \cosh^2(h)]^{1/4}$$

(ب) در خصوص نقش شارش برای معادله های بازبهنجارش: $K' = K'(K, h)$ و $h' = h'(h, K)$ در فضای پارامتری دوبعدی (K, h) بحث کنید.
 (ج) با این برآورد، که در $1 \circ 0 = K$ ، داریم

$$g(1 \circ 0, h) \approx g(0, h)$$

شارش تبدیلیهای RG را برای چندین مقدار h ادامه دهید، و از معادله های RG مقدار $g(1, 1)$ را تخمین زنید.

۲۳-۵ (الف) نشان دهید، چگونه مغناطش بر اسپین در مدل آیزینگ با چگالی، $\sum_i \langle n_i \rangle / V$ ، در گاز شبکه متناظر است.



شکل ۵-۱۳ قسمتی از یک سیستم بزرگ که گذار فاز نشان می‌دهد.

(ب) در صفحهٔ دما-چگالی برای گاز شبکهٔ دوبعدی، یک تصویر نشاندار از منحنی همزیستی ترسیم کنید.

۵-۲۴ یک سیستم فرضی را (که یک حلقهٔ بسته برای حذف آثار انتهایی تشکیل می‌دهد) متشکل از N "پارش"، در نظر بگیرید. در شکل ۵-۱۳، جزء کوچکی از این سیستم تصویر شده است. هر "یاخته" حاوی دو و فقط دو اتم (هیدروژن) است؛ یکی در بالا و یکی در پایین. ولی، هر کدام می‌تواند یکی از دو موضع را اشغال کند؛ در سمت چپ یاخته (مثلاً اتم تحتانی در "یاختهٔ" ijk) یا در راست یاخته (مثلاً اتم تحتانی در "یاختهٔ" lmn).

انرژی آرایشهای ممکن (یک "پارش" با اتم وابسته‌اش) از قواعد زیر به دست می‌آیند

۱. جز در مواردی که دقیقاً دو اتم با یک پارش وابسته‌اند، انرژی آن آرایش نامتناهی (مثبت) است (مثلاً $\epsilon_k = \epsilon_m = +\infty$).

۲. هرگاه دو اتم در یک طرف یک پارش واقع باشند، آنگاه انرژی آن آرایش صفر است (مثلاً $\epsilon_l = 0$).

۳. هرگاه دو اتم در دو سوی مخالف یک پارش باشند، آنگاه انرژی آن آرایش ϵ است (مثلاً $\epsilon_i = \epsilon_n = \epsilon$).

(الف) با رعایت قواعد یاد شده در بالا، کدام ترازهای انرژی در یک سیستم متشکل از N پارش و اتمهای وابسته‌اش، امکان‌پذیرند؟

(ب) برای هر تراز چند حالت در اختیار قرار می‌گیرند؟ یعنی واگنی چقدر است؟

(ج) نشان دهید که تابع پارش بنیادی برای سیستم، یکی از عبارتهای زیر است

$$Q = 2 + 2^N e^{-\beta N \epsilon}$$

$$Q = 2 + 2^N e^{-\beta \epsilon}; \quad \beta = 1/k_B T$$

$$Q = 2^N + 2 e^{-\beta N \epsilon}$$

(د) انرژی آزاد بر ذره را در حد ترمودینامیکی محاسبه کنید، و نشان دهید که در یک دما، مثلاً

T_0 ، انرژی داخلی ناپیوسته می‌شود (راه‌نمایی: در چه مقداری از α ، به‌ازای m خیلی بزرگ، α^m ناپیوسته می‌شود؟)

(ه) دمای T_0 را برحسب ε و ثابتهای بنیادی بیان کنید.

[مسئله‌ای که حل کردید، یک گذار فاز (فروالکتریکی) در بلور KH_2PO_4 را نمایش می‌دهد.^۱ ”پارشهای“ فوق گروه‌های PO_4 را نمایش می‌دهند.]

۲۵-۵ رفتار گرمایی ویژه در میدان صفر را از روی گرمای ویژه پیش‌بینی شده در نظریه میدان متوسط که در متن درس از آن بحث کردیم، به دست آورید. مقادیر دقیق آن را درست در زیر و در بالای دمای بحرانی تعیین کنید.

۲۶-۵ در این تمرین یک مغناطیس آیزینگ را بررسی می‌کنیم که با سیستم کوانتایی دوحالتی هم‌ریخت است. فرض بگیرید که میدان الکتریکی، \mathcal{E} ، یک میدان افت‌وخیز کننده کاتوره‌ای با توزیع احتمال گاوسی، به صورت زیر است

$$P(\mathcal{E}) \propto \exp[-\beta \mathcal{E}^2 / 2\sigma]$$

(الف) نشان دهید که با انتگرال‌گیری روی \mathcal{E} ، تابع پارش زیر به دست می‌آید

$$\begin{aligned} Q &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} e^{-\beta \mathcal{E}^2 / 2\sigma} Q(\mathcal{E}) \\ &= \sqrt{2\pi\sigma/\beta} \lim_{P \rightarrow \infty} \left\{ (\varepsilon\Delta)^{P/2} \sum_{\{u_i\}} \exp \left[\sum_{i=1}^P \kappa u_i u_{i+1} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (\beta\mu^2\sigma/2P^2) \sum_{i,j=1}^P u_i u_j \right] \right\} \end{aligned}$$

که تابع پارش یک مغناطیس آیزینگ یک‌بعدی با برهم‌کنشهای بلند برد است. در این تابع، 2Δ فاصله انرژی سیستم دوحالتی مختل نشده است و $\varepsilon = \beta/P$ و $\kappa = -\ln\sqrt{\varepsilon\Delta}$ بخش $8-5$ را ببینید.

(ب) برهم‌کنشهای بلند برد تولید شده از انتگرال‌گیری روی افت‌وخیزهای میدان الکتریکی، می‌توانند گذاری القا کنند که در آن تونل‌زنی مهار می‌شود؛ یعنی، افت‌وخیزهای پیرامونی موجب یک جایگزینی فضایی سیستم کوانتایی می‌شوند. نخست از طریق محاسبه $Q(\mathcal{E})$ ، و سپس با نشان دادن اینکه انتگرال وزندار گاوسی روی \mathcal{E} که Q را می‌دهد، یک تابع غیرتحلیلی از σ به‌ازای $\infty \rightarrow \beta$ است، پیش آمدن این گذار را نمایش دهید. مقدار بحرانی σ را که در آن این گذار روی می‌دهد، با بررسی این امر که $\langle (\delta m)^2 \rangle$ کجا واگراست، شناسایی کنید. [راهنمایی: این افت‌وخیز مربعی، مشتق ثانی $\ln Q$ است.] توجه کنید که در دماهای ناصفر، $\beta\Delta$ متناهی است؛ مغناطیس

1. *Am. J. Phys.*, **36** (1968), 1114.

آیزینگ همریخت در آن صورت عملاً یک سیستم متناهی است، و هیچ گذار جایگزینی اتفاق نمی‌افتد.

۲۷-۵ در یک میدان مغناطیسی افت‌وخیز کننده، h ، یک مغناطیس آیزینگ یک‌بعدی را در نظر بگیرید. مدل مخصوصی که باید بررسی شود، دارای تابع پارش زیر است

$$Q(\beta, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dh \sum_{\substack{s_1, \dots, s_N \\ = \pm 1}} \times \exp \left\{ -\beta N h^2 / 2\sigma + \sum_{i=1}^N [\beta h s_i + \beta J s_i s_{i+1}] \right\}$$

با $s_{N+1} = s_1$. توجه کنید که هرگاه این سیستم بزرگ باشد (مثلاً $N \rightarrow \infty$)، اندازه نوعی h بسیار کوچک است. با همه اینها، حضور این میدان کوچک افت‌وخیز کننده منجر به یک گذار منظم-بی‌نظم در این سیستم یک‌بعدی می‌شود.

(الف) اسپینهای افت‌وخیزی را با ثابت نگه داشتن h ، انتگرال‌گیری کنید و از این طریق، تابع کار برگشت‌پذیر برای h ، یعنی، $\tilde{A}(h; \beta, N)$ ، را تعیین کنید.

(ب) نشان دهید که در زیر یک دما (یعنی، در یک مقدار بالای β) انرژی آزاد $\tilde{A}(h; \beta, N)$ یک تابع دو پایا از h می‌شود.

(ج) برای دمای بحرانی که در زیر آن، این سیستم پدیده شکست تقارن بروز می‌دهد، معادله‌ای به دست آورید.

کتابشناسی

مقاله‌های مروری تابناکی در باب نظریه نوین گذارهای فاز انتشار یافته است. مثلاً:

B. Widon in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Vol. III*, ed. by E. D. G. Cohen (North-Holland, 1975) pp. 1-45.

M. E. Fisher in *Critical Phenomena, Lecture Notes in Physics, Vol. 186*, ed. by F. J. W. Hahne (Springer-Verlag, N, Y., 1983). K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583 (1983).

این آخرین بر پایه خطابه دریافت جایزه نوبل ویلسون استوار است. این مقاله حاوی بحث مختصری در باب نظریه گروه باز بهنجارش، و نیز توصیف ویلسون در خصوص تاریخچه این نظریه است.

آخرین مقاله شانگ‌کنگ ما حاوی ایده‌های بسیار مفیدی درباره مدل‌های آیزینگ، در خصوص آثار مروری و سطحی در تبدیلهای فازی، و در خصوص نظریه‌های میدان متوسط است.

S. K. Ma, *Statistical Mechanics* (World Scientific, Philadelphia, 1985).

خودشباهتی یا ناوردایی نسبت به تبدیلهای مقیاس طول در نظریه گروه بازبهنجارش نقش محوری بازی می‌کند. نیز برای نظریه "فراکتالها"، سطوح هندسی نامنظم نقش عمده‌ای دارد. یکی از تشریحهای عامه فهم فراکتالها در کتاب زیر آمده است:

B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982).

یک متن درسی عمومی دربارهٔ مبحث گذارهای فازی بزودی به صورت تجدید نظر شدهٔ کتاب زیر منتشر خواهد شد.

H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, London, 1972).

در بخش آخر این فصل، انتگرالهای مسیر و رابطهٔ بین نظریهٔ کوانتومی در زمان اوکلیدن (مجازی) و مکانیک آماری را معرفی کردیم. متن استاندارد برای این موضوع در کتاب زیر است:

R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Path Integrals and Quantum Mechanics* (McGraw Hill, N. Y., 1965).

روش مونت کارلو در مکانیک آماری

با ظهور و دسترس پذیری گسترده کامپیوترهای قدرتمند، روش شبیه سازی کامپیوتری به صورت یکی از ابزار همه جا حاضر در مطالعه و بررسی سیستمهای چند جسمی درآمده است. ایده اساسی در این روشها این است که به کمک کامپیوتر می توان به نحو آشکاری مسیر سیستمی متشکل از 10^2 یا 10^3 یا حتی 10^4 درجه آزادی را تعقیب کرد. اگر ساختمان سیستم مناسب باشد — یعنی، اگر شرایط مرزی و برهم کنشهای بین ذره ای در آن از لحاظ فیزیکی به نحوی معنادار به کار گرفته شود — این مسیر برای شبیه سازی رفتار مجموعه های واقعی از ذرات به کار خواهد رفت، و تحلیل آماری مسیر پیشگوییهای معنادار برای خواص این مجموعه را تعیین می کند.

علی الاصول، اهمیت این روشها از این قرار است که برای هامیلتونی تحت بررسی نتایج دقیقی به بار می آورند. بدینسان، شبیه سازیها نشانهای اجتناب ناپذیر و ضروری برای بررسیهای تقریبی سیستمهای غیر بدیهی متشکل از ذرات برهم کنش دار، فراهم می آورند. اغلب اوقات، خود شبیه سازیها چندان کارآمدند که می توان آنها را به آسانی در تمام شرایط مورد نظر انجام داد، و هیچ نیازی وجود ندارد که به رهیافتهای آسانتر تقریبی و محاسبه ای توسل جویم. اما، در این روشها محدودیتهای عمده ای هم وجود دارد. ظرفیت محدود کامپیوترها (هم حافظه ای وهم زمانی) بر این امر دلالت می کند که فقط می توان تعداد محدودی ذره را در نظر گرفت، فقط می توان مسیریابی را تعقیب کرد که طولشان محدود باشد. محدودیت اخیر بر آماری که می توان کسب کرد قیدهایی قرار

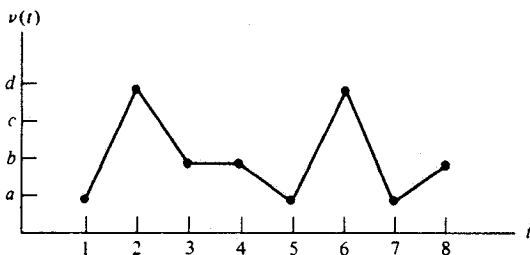
می‌دهد، و محدودیت اولی از مطالعه افت و خیزهای مقیاس طول بزرگ جلوگیری به عمل می‌آورد. هر چه مشخصتر به توضیحات خاص بپردازیم، این موارد روشنتر خواهند شد.

در شبیه‌سازی دو رده کلی وجود دارد. یکی از آنها را روش دینامیک مولکولی می‌گویند. در این روش، یک مدل دینامیکی کلاسیک برای اتمها و مولکولها در نظر گرفته می‌شود، و مسیر سیستم با انتگرال‌گیری معادلات حرکت نیوتون تشکیل می‌شود. به کمک این شگرد هم اطلاعات دینامیکی و هم خواص آماری تعادل فراهم می‌آید. رده دوم، روش مونت کارلو نام دارد. کاربرد این روش نسبت به دینامیک مولکولی کلی‌تر است، زیرا هم به کمک آن می‌توان سیستمهای کوانتومی و مدلهای شبکه‌ای را مطالعه کرد، و هم در مجموعه‌های کلاسیکی مولکولها آن‌را به کار گرفت. ولی، روش مونت کارلو، به منزله یک روش سرراست در حصول به اطلاعات دینامیکی وابسته به زمان به شمار نمی‌آید. در این فصل، بحث ما در خصوص روش مونت کارلو روی مدلهای شبکه‌ای، مغناطیس آیزینگ، و گاز شبکه معطوف می‌شود؛ در باب این سیستمها قبلاً هم کارهایی کرده‌ایم. سپس این طرز نمایشها را می‌توان به آسانی در مورد مسائل پیچیده‌تر نیز تعمیم داد.

در این فصل و فصلهای بعدی، چند کد کامپیوتری ارائه می‌شوند. همه آنها به زبان بیسیک^۱ نوشته و در میکروکامپیوترها اجرا می‌شوند. بجاست که دانشجویان هم با این برنامه‌ها و هم با برنامه‌های تعمیم یافته که در تمرینها می‌آیند، کار کنند. این تجربیات برای رسیدن به ادراکی کیفی از دامنه توان و محدودیتهای محاسبات شبیه‌سازی، ضرورت تام دارند. در کلیه موارد، مدلهای تحلیل شده در این فصل، عبارت‌اند از مدلهایی که به اعتبار نتایج تحلیلی دقیق در خصوص آنها معلومات زیادی در دست است. این نتایج دقیق در انجام آزمایشها به مثابه یک راهنمایی به شمار می‌آیند، و پیش از آن که گام به دریای ناشناخته‌ها گذاریم، آزمودن الگوریتمهای شبیه‌سازی در مثال این نتایج بسی مفید است. در فصل ۷، با ارائه یک برنامه مونت کارلو و محاسبه مدل یک مایع (هر چند دوبعدی)، به این حیطه گام می‌نهیم.

۱-۶ مسیرها

مسیر عبارت است از توالی وقایع نگاشتی پیکربندیهای آن سیستم. مثلاً، پیکربندی یک گاز شبکه یا مغناطیس آیزینگ، عبارت است از فهرست متغیرهای اسپینی به قرار s_1, s_2, \dots, s_N . فرض می‌کنیم $\nu = (s_1, \dots, s_N)$ کوتاه نوشت یک نقطه در این فضای پیکربندی N بعدی باشد، حال خط سیری را در این فضا مجسم کنید. هرگاه $\nu(t)$ ، نمایانگر فهرست s_1, s_2, \dots, s_N در t امین مرحله این خط سیر باشد، آنگاه تابع خط سیر، $\nu(t)$ ، یک مسیر محسوب می‌شود. برای هشت مرحله اول در یک مسیر، می‌توان طرحواره‌ای را مطابق نمودار شکل ۱-۶ تصور کرد. حروف a, b, c و d نمایانگر پیکربندیهای مختلف‌اند. مثلاً، ممکن است داشته باشیم $a = (1, 1, -1, 1, \dots)$ و $d = (1, -1, -1, 1, \dots)$ و $c = (-1, -1, -1, 1, \dots)$ و $b = (1, -1, -1, 1, \dots)$



شکل ۱-۶ مسیر.

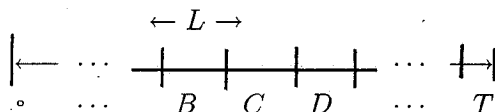
خواص مربوط به پیکربندی با پیشرفت مسیر تغییر می‌یابند، و متوسط خاصیت $G_\nu = G(s_1, s_2, \dots, s_N)$ روی پیکربندیهایی که در طی مسیری با T مرحله پیش می‌آیند، عبارت است از

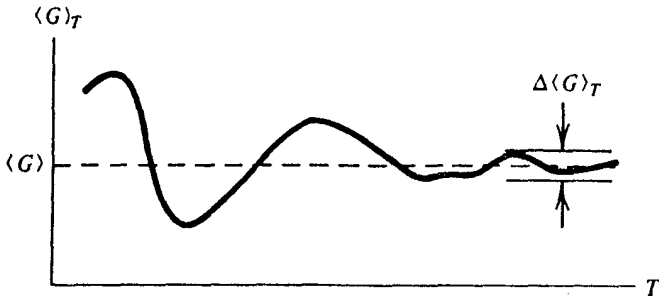
$$\langle G \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T G_\nu(t)$$

در محاسبات مونته‌کارلو، معمولاً مسیرهایی به کار گرفته می‌شوند که میانگینهای تعادل یافته از لحاظ گرمایی برای آنها، $\langle G \rangle$ ، از عبارت زیر به دست می‌آید

$$\langle G \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \langle G \rangle_T$$

یعنی، مسیرها ارگودیک‌اند، و چنان ساخته می‌شوند که قانون توزیع بولتزمن با بسامدهای نسبی، که آرایشهای مختلف با آنها برخورد می‌کنند، منطبق است. عملاً، مسیرها را فقط برای یک مدت زمان محدود دنبال می‌کنند، و میانگین روی پیکربندیها فقط برآوردی از $\langle G \rangle$ به دست می‌دهند. می‌توان دقت آماری محدود یک میانگین زمان متناهی را با منظور کردن میانگینها جمعی به صورت تابعی از T ، تجسم کرد (شکل ۲-۶). ابعاد نوسانها در حول $\langle G \rangle$ با میانگین عدم قطعیت آماری منطبق است. این نکته را می‌توان با تقسیم یک مسیر بلند به چندین مسیر کوتاه متوالی ملاحظه کرد. هرگاه مسیرهای کوتاه خیلی هم کوتاه نباشند، در این صورت میانگینها روی هر کدام از این زیرمسیرها را می‌توان مشاهدات مستقل آماری تلقی کرد، و مقایسه بین آنها را می‌توان برای برآورد انحرافهای استاندارد، به‌کار گرفت. نمودار این ایده را به صورت تصویر خط زمان تقسیم بر نوهای طول، L ، در شکل زیر مشاهده می‌کنید





شکل ۲-۶ میانگین جمعی.

فرض کنیم میانگین $G_{\nu}(t)$ روی B امین نمو را با $\langle G \rangle^{(B)}$ نشان دهیم. آشکار است که

$$\langle G \rangle_T = (L/T) \sum_{I=A,B,\dots} \langle G \rangle^{(I)}$$

به علاوه، یک محاسبه انحراف استاندارد برآوردی از عدم قطعیت آماری، به صورت زیر، به دست می‌دهد

$$\Delta \langle G \rangle_T = \left[(L/T)^2 \sum_I (\langle G \rangle^{(I)} - \langle G \rangle_T)^2 \right]^{1/2}$$

وقتی $T \rightarrow \infty$ ، این خطای آماری به صفر میل می‌کند، که به صورت $T^{-1/2}$ نزولی است.

تمرین ۱-۶ نشان دهید که $\Delta \langle G \rangle_T$ حاصل از این فرمول، در واقع برآوردی از ابعاد نوسانهای نموده شده در تصویری است که میانگینهای جمعی $\langle G \rangle_T$ را نشان می‌دهد. ■

متأسفانه، کاربردهای بلاواسطه این نوع تحلیلها، همیشه نشانه مطمئنی برای خطاهای آماری به شمار نمی‌آیند. مشکلات وقتی بروز می‌کنند که سیستم امکان بطی بودن به مفهومی داشته باشد که مسیرها به کندی از فضای پیکربندی قابل دسترسی حرکت می‌کنند. یا اینکه مسیرها در یک زیرفضای پیکربندی دسترس‌پذیر به دام افتاده‌اند. این رفتار کم‌تحرك ممکن است از سرشت فیزیکی سیستم ناشی شود. یا ممکن است پیامد الگوریتمی باشد که مسیر با آن تشکیل می‌شود. در حالت شبه ارگودیک که سیستم، نمونه فقط یک زیرمجموعه از پیکربندیهای قابل دسترسی است، می‌توان یک سد انرژی بزرگ را تصور کرد که سیستم را در این ناحیه محصور می‌کند. هرگاه سیستم کم‌تحرك باشد، زمان یا تعداد مراحل، L ، بین اجزائی که از لحاظ آماری مستقل‌اند، بسیار بزرگ می‌شود، در چنین حالتی ممکن است این توهم پیش آید که به آمار بسیار خوبی دست

یافته‌ایم، در صورتی که عملاً سیستم فقط در زیرمجموعه‌ای از افت‌وخیزهای مجاز پیش رفته است.

آزمون استقلال آماری را می‌توان با محاسبهٔ توابع همبستگی از نوع

$$(L/T) \sum_I (\langle G \rangle^{(I)} - \langle G_T \rangle) (\langle G \rangle^{(I+1)} - \langle G_T \rangle)$$

و مقایسهٔ مجذور مربعی این کمیت با $\langle G \rangle_T$ صورت داد. با همهٔ اینها، حتی هنگامی که نسبت مقایسه به‌ازای یک خاصیت ویژهٔ G بسیار کوچک باشد، ممکن است باز هم این اتفاق پیش بیاید که یک خاصیت (کند) دیگر، دارای همبستگیهای برجسته‌ای بین نمونه‌های متوالی شود. این اندیشه‌ها باید هنگام بهره‌گیری از شبیه‌سازی، همواره منشأ نگرانی باشد. همواره برای نمایاندن اینکه آیا نتایج آماری کسب شده، درخور اعتمادند یا خیر، باید تا حدود معینی به آزمایش تکیه کرد. در حالی که ممکن است نشانه‌ها متقاعدکننده باشند، هرگز نمی‌توانند قطعی باشند.

تمرین ۲-۶ یک سیستم مدل توصیف کنید که در آن شرایطی فرض شود که مسیرهای نیوتونی شبه ارگودیک باشند. یک مثال در این مورد می‌تواند سیستمی از ذرات کروی به شمار آید که به یک حجم ثابت در آرایش شبکه‌ای شبه‌پایداری جهیده‌اند. توجه کنید که هرگاه مسیرها تشکیل شوند، که در آن صورت حجم ظرف می‌توانست افت‌وخیز کند و تغییر شکل دهد، در نهایت مسیرها می‌توانستند احتمالاً به سوی آرایشهای شبکه‌ای پایدار بروند. ■

۲-۶ مسیر مونت کارلو

اکنون قاعده یا الگوریتمی برای تشکیل یک مسیر را مورد بررسی قرار می‌دهیم. طرحوارهٔ انتخاب شده، با دینامیک حقیقی متناظر نیست. با این احوال، روشی است در تحقق یک گردش کاتوره‌ای در فضای پیکربندی علاوه بر این، نشان خواهیم داد که در غیاب مسائل شبه ارگودیکی، میانگینهای گرفته شده روی این مسیرهای آماری، به راستی با میانگینهای هنگرد تعادل متناظرند. به این روش، مونت کارلو می‌گویند. (وجه تسمیه این روش مربوط است به بهره‌گیری از توالی اعداد کاتوره‌ای — نوعی توالی که هنگام بازی رولت در شهر مونت کارلو پیش می‌آید.)

برای هر سیستم بزرگ غیر بدیهی (ناصفر)، تعداد کل پیکربندیهای ممکن، یک عدد بزرگ نجومی است، و نمونه‌گیری سراسر است از همهٔ این پیکربندیها غیر عملی است. یک وضعیت مشابه، هنگامی پیش می‌آید که مأموران سرشماری بخواهند گزارش خاصی از گروه‌های بزرگ مردمی را بسنجند. در آن موارد، پژوهشگران به روش مؤثری توسل می‌جویند، که در آن برآوردها از کسر نسبتاً کوچک اما نمایانگر کل جمعیت اخذ می‌شوند. محاسبات مونت کارلو شبیه این حالت‌اند. یک

نمونه از حالتها یا آرایشهای نماینده، با اجرای یک گردش کاتوره‌ای در فضای آرایش، که در آن بسامد نسبی ملاحظه آرایشها با توزیع هنگرد تعادل سازگار است، ایجاد می‌شود. برای یک مغناطیس آیزینگ دوبعدی کوچک، فقط با $20 \times 20 = 400$ اسپین، تعداد کل پیکربندیها عبارت است از $10^{100} > 2^{400}$ ولی روش مونت کارلو برای پرداختن به چنین سیستمهایی طرز کار جا افتاده‌ای ابداع کرده است، که با نمونه‌گیری از فقط 10^6 پیکربندی در این کار توفیق پیدا می‌کند. دلیل این امر آن است که در طرحواره‌های مونت کارلو چنان تمهیداتی اندیشیده شود که مسیر با اولویت حالتهایی را بجوید که از نظر آماری حائز بیشترین اهمیت‌اند. اکثریت وسیع 2^{400} حالت دارای چنان انرژی بالایی‌اند که وزن آنها در توزیع بولتزمن چشم‌پوشیدنی است، و لزومی به نمونه‌گیری از آنها نیست. برای توصیف نمونه‌گیریهایی که متمایل به یافتن نواحی اهمیت آماری در فضای آرایش هستند، از اصطلاح نمونه‌گیری اهمیتی استفاده می‌شود.

به سبب اینکه روش مونت کارلو واقعاً دینامیکی نیست، در انتخاب الگوریتم خاصی که گردش کاتوره‌ای را تحقق ببخشد، اعطاف‌پذیری زیادی وجود دارد. در اینجا، برای یک مغناطیس آیزینگ، یک روش منطقی ارائه می‌کنیم. با قرار دادن سیستم در یک پیکربندی اولیه، شروع می‌کنیم. سپس یکی از اسپینهای مجموعه را به‌طور کاتوره‌ای برمی‌گزینیم. گزینش کاتوره‌ای اسپین به کمک مولد عدد شبه‌کاتوره‌ای (الگوریتمی که تولید یک توالی بلند از اعداد کاتوره‌ای با توزیع یکنواخت در بازه بین صفر و یک می‌کند) انجام می‌شود.^۱ چون N اسپین موجود در سیستم نشاندارند مثلاً به صورت $s(I)$ به ازای $1 \leq I \leq N$ ، می‌توانیم یک اسپین را با گرفتن I به صورت نزدیکترین عدد صحیح به یک عدد کاتوره‌ای تولید شده ضربدر N شناسایی کنیم. می‌توان از روشهای دیگری هم بهره گرفت. مثلاً، در یک مدل آیزینگ دوبعدی حسابداری مناسب می‌تواند در نشانگذاری اسپینها با یک بردار $s(I, J)$ ، که در آن $1 \leq I \leq \sqrt{N}$ و $J \leq \sqrt{N}$ ، راهنمای خوبی باشد. در آن صورت می‌توانیم دو عدد کاتوره‌ای x و y تولید کنیم و اعداد صحیح I و J را بیابیم که به ترتیب نزدیکترین اعداد به $\sqrt{N}x$ و $\sqrt{N}y$ هستند.

پس از گزینش کاتوره‌ای یک اسپین، پیکربندی جدید ν' را بررسی می‌کنیم که از پیکربندی اولیه ν ، با وارونه کردن اسپین به‌طور کاتوره‌ای شناسایی شده تولید می‌شود. مثلاً، $\nu' \rightarrow \nu$ می‌تواند متناظر باشد با

$$\begin{array}{ccc} (\dots, 1, -1, 1, 1, \dots) & \longrightarrow & (\dots, 1, 1, 1, 1, \dots) \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{اسپین شناسایی شده کاتوره‌ای} & & \text{اسپین شناسایی شده کاتوره‌ای} \end{array}$$

۱. مولدهای عدد شبه‌کاتوره‌ای معمولاً برای کامپیوترهای رقمی به صورت نرم‌افزار و یا سخت افزار استاندارد در دسترس هستند.

تغییر آرایش، انرژی سیستم را به مقدار $\Delta E_{\nu\nu'}$ تغییر می‌دهد

$$\Delta E_{\nu\nu'} = E_{\nu'} - E_{\nu}$$

این اختلاف انرژی، احتمال نسبی آرایشها در توزیع بولتزمن را مقرر می‌کند، و به کمک معیاری برای پذیرش و رد حرکت‌های معطوف به آرایشهای جدید، می‌توان این احتمال را در مسیر مونت کارلو تشکیل داد.

در حالت خاص، هنگامی که اختلاف انرژی، $\Delta E_{\nu\nu'}$ ، منفی یا صفر باشد، این حرکت را می‌پذیریم. ولی در هنگام مثبت بودن $\Delta E_{\nu\nu'}$ ، یک عدد کاتوره‌ای x ، بین صفر و یک، استخراج می‌کنیم، و حرکت را، فقط به‌ازای $\exp(-\beta\Delta E_{\nu\nu'}) \geq x$ قبول می‌کنیم. در غیر این صورت، حرکت به‌سوی یک آرایش جدید، در گام بعدی مردود است. به بیان دیگر، به‌ازای

$$\nu(t) = \nu$$

داریم

$$\Delta E_{\nu\nu'} \leq 0 \quad \text{وقتی} \quad \nu(t+1) = \nu'$$

و

$$\nu(t+1) = \begin{cases} \nu', & \exp(-\beta\Delta E_{\nu\nu'}) \geq x \\ \nu, & \exp(-\beta\Delta E_{\nu\nu'}) < x \end{cases}$$

هرگاه $\Delta E_{\nu\nu'} > 0$ اکنون این روال گام برداری را یک میلیون بار تکرار می‌کنیم و به این ترتیب یک مسیر طولانی در میان فضای آرایش تشکیل می‌دهیم.

این الگوریتم برای تشکیل یک مسیر، را غالباً برای قدرشناسی از پنج دانشمند به نام‌های ن. متروپولیس، آ. روز نبلوت، م. روز نبلوت، آ. نلر، و ای. تکر، که این محاسبه را نخستین بار در سال ۱۹۵۳ منتشر کردند، مونت کارلوی متروپولیس می‌نامند. به آسانی می‌توان استدلال کرد که این شگرد واقعاً روشی برای تشکیل میانگینهای تعادل فراهم می‌آورد. برای پی بردن به این نکته، می‌توانیم این شگرد را برحسب یک ماتریس احتمال گذار بیان کنیم. یعنی، بنویسیم:

$w_{\nu\nu'}$ = احتمال در واحد زمان که هرگاه سیستم در حالت ν باشد، یک گذار به حالت ν' خواهد کرد.

هرگاه از یک سینتیک مرتبه اول وابسته به این آهنگ یا ماتریس گذار پیروی کنیم، حاصل آن به شرح زیر خواهد بود

$$\dot{p}_\nu = \sum_{\nu'} [-w_{\nu\nu'} p_\nu + w_{\nu'\nu} p_{\nu'}]$$

که در آن p_ν این احتمال را که مسیر در یک زمان معلوم در حالت ν مستقر است، به دست می دهد. (معادلات سینتیکی با این شکل را، غالباً معادلات اصلی می گویند). در حالت تعادل در هنگرد بندادی، $\dot{p}_\nu = 0$ و

$$(p_{\nu'}/p_\nu) = \exp(-\beta \Delta E_{\nu\nu'})$$

این معادله ها شرط توازن تفصیلی را فراهم می آورند

$$(w_{\nu\nu'}/w_{\nu'\nu}) = (p_{\nu'}/p_\nu) = \exp(-\beta \Delta E_{\nu\nu'})$$

به شرط اینکه یک الگوریتم مسیر از این شرط پیروی کند، آمار مستخرج از مسیر با آمار هنگرد بندادی تعادل منطبق خواهد شد. در الگوریتم متروپولیس خواهیم داشت

$$w_{\nu\nu'} \propto \begin{cases} 1, & \Delta E_{\nu\nu'} \leq 0 \\ \exp(-\beta \Delta E_{\nu\nu'}), & \Delta E_{\nu\nu'} \geq 0 \end{cases}$$

یعنی، هرگاه حرکت موجب کاهش انرژی شود، احتمال واحدی در پذیرش آن حرکت وجود دارد، و هرگاه تغییر انرژی مثبت باشد، حرکت با یک احتمال نمایی پذیرفته می شود. (توجه: مقایسه توزیع یکنواخت عدد کاتوره ای با عامل بولتزمن، این توزیع احتمال نمایی را ایجاد می کند). با فرض این فرمول برای $w_{\nu\nu'}$ روشن است که مونت کارلوی متروپولیس، مسیری را پدید می آورد که از آرایشها، مطابق با توزیع بولتزمن بندادی آرایشها، نمونه گیری می کند.

تمرین ۳-۶ الگوریتمی تشکیل دهید و توصیف کنید که در آن از یک مولد عدد کاتوره ای بهره گرفته شود و از حالت های مغناطیس آیزینگ سازگار با توزیع زیر نمونه برداری کند:

$$P_\nu \propto \exp(-\beta E_\nu + \xi M_\nu)$$

که در آن M_ν مغناطش مدل آیزینگ برای آرایش اسپینی ν است.

تمرین ۴-۶ الگوریتم مونت کارلویی را توصیف کنید که از تعادل بندادی مدلی به صورت زیر، نمونه برداری می‌کند

$$E_\nu = -(J/100) \sum_{ij} s_i s_j, \quad \nu = (s_1, s_2, \dots, s_N)$$

در این عبارت نماد مجموعیایی پریم دار روی نزدیکترین همسایه‌ها در یک شبکه مربعی است، و s_i می‌تواند مقادیر صحیح زیر را بپذیرند

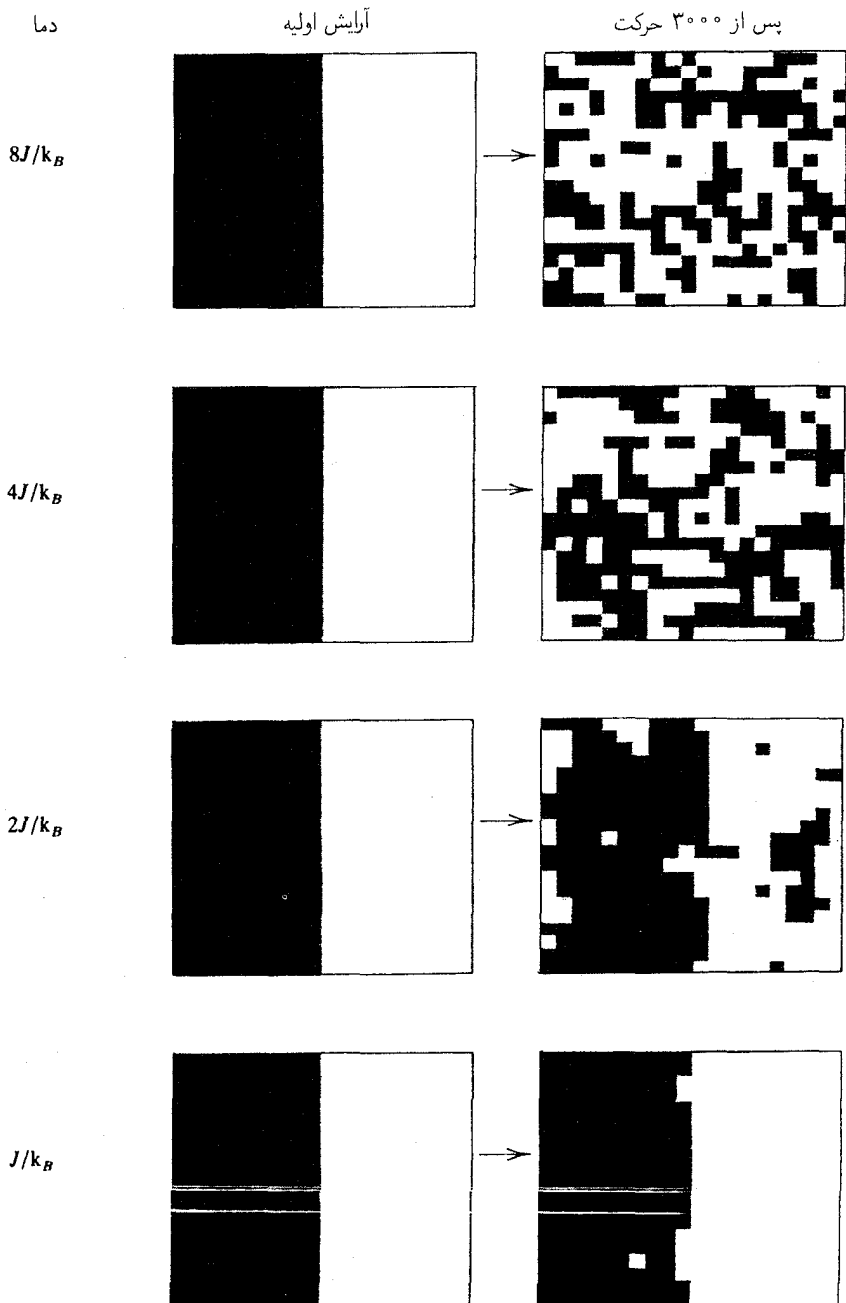
$$-10 \leq s_i \leq 10$$

نشان دهید که این الگوریتم از توازنی تفصیلی پیروی می‌کند. توجه داشته باشید که هنگام تشکیل این الگوریتم، باید ابعاد گامها را برای حرکتیایی که به انجام آنها مبادرت شده است، مشخص کنید. امکان برداشتن گامهایی را بررسی کنید که در آنها قدم‌مطلق $\Delta s_i = s_i(t+1) - s_i(t)$ از ۱ بزرگتر است. آیا پذیرش میانگین حرکتیای انجام شده، به اندازه میانگین Δs_i بستگی دارد؟ ■

یک مونت کارلو به زبان بیسیک برای یک مغناطیس آیزینگ در شبکه مربعی با $400 = 20 \times 20$ اسپین در پایان این فصل ارائه شده است. در این برنامه از مولد عدد کاتوره‌ای فراهم آمده به وسیله کامپیوتر PC کمپانی IBM استفاده شده است.

در شکل ۳-۶ سیر تکاملی مسیرهای مونت کارلو را برای چند هزار گام مشاهده می‌کنید. برای تفسیر این تصویرها، توجه کنید که شرایط کرانه‌ای تناوبی به کار رفته‌اند. در دماهای زیر دمای بحرانی ($2 \approx k_B T_c / J$)، اختلاف فاز پایدار می‌ماند. اما، به استثنای دماهای بسیار پایین، فصل مشترک به نحو آشکاری به صورت آمیبی افت و خیز می‌کند. در دماهای بالا، مسیر به سرعت به سوی حالتی بسیار نامنظم می‌رود. این بی‌نظمی را با نوع افت و خیزهایی که در نزدیکی دمای بحرانی مشاهده می‌شوند، مقایسه کنید. توجه داشته باشید که الگوهایی که در افت و خیزهای دمای $T_c \approx T$ تشکیل می‌شوند، نسبت به الگوهایی که در دمایی چون T تشکیل می‌شوند که از T_c خیلی بزرگترند، بسیار تفاوت دارند. مطالعه همبستگیهای بین افت و خیزها در نقاط مختلف فضا، روشی برای کتی کردن این شناخت الگویی فراهم می‌کند. ضمناً، چند هزار حرکت برای حصول آمار معتبر و معقول از یک مسیر مونت کارلو، به هیچ وجه کافی نیست. به علاوه، هرگاه واقعاً بخواهیم از افت و خیزهای بحرانی نتایج کمی کسب کنیم، ۴۰۰ اسپین سیستم بسیار کوچکی به شمار می‌آید. با همه اینها، سیستم به اندازه کافی ساده است، که با یک میکرو کامپیوتر بشود آن را آزمود، و به مثابه یک ابزار آموزشی بسیار مفید مربخش است.

تمرین ۵-۶ این کد مونت کارلو را در یک کامپیوتر اجرا کنید. تعداد متوسط اسپین را تعیین کنید (برای هر یکصدمین گام در مسیر، این کد مقدار کسری اسپینهای بالا را برمی‌شمرد). نشان دهید که میانگین اسپین برای دماهای بالاتر از دمای بحرانی صفر است، و سعی کنید پدیده شکست تقارن



شکل ۶-۳ آرایشهای یک مسیر مونت کارلو در یک مدل آیزینگ 20×20 .

خودبه‌خودی را به اتکای این امر روشن کنید که میانگین اسپین هنگامی که دما زیر مقدار بحرانی باشد، صفر نیست. بستگی مشاهدات خود را به آرایشهای اولیه مغناطیس (این کد حاوی سه گزینه بلاواسطه برای آرایشهای اولیه است؛ با تغییراتی جزئی می‌توانید این تنوع را گسترش دهید)، و به مدت زمان نمونه‌گیری، بیابید.

۳-۶ نمونه‌گیری غیر بولتزمن

فرض کنید شرایط ایجاد مسیر مونت‌کارلو برای سیستمی با انرژی $E_\nu^{(0)}$ مساعد است، اما عملاً میانگینهایی برای یک سیستم با انرژیهای دیگری، به قرار زیر، مورد نظر شماست

$$E_\nu = E_\nu^{(0)} + \Delta E_\nu$$

مثلاً فرض کنید بخواهیم یک مدل آیزینگ تعمیم یافته با جفت‌شدگیهایی بین برخی همسایه‌های غیر نزدیک و نیز نزدیکترین همسایه‌ها را تحلیل کنیم. در این صورت، مسیر مناسب ممکن است با مسیر مغناطیس آیزینگ ساده متناظر باشد، و ΔE_ν مجموع همه برهم‌کنشهایی را تشکیل دهد که بین همسایه‌های غیر نزدیک رخ می‌دهد. برای محاسبه میانگینهای مورد نظر، از روی مسیر مناسب چگونه باید عمل کرد؟ پاسخ این پرسش از فاکتورگیری عامل بولتزمن به دست می‌آید

$$e^{-\beta E_\nu} = e^{-\beta E_\nu^{(0)}} e^{-\beta \Delta E_\nu}$$

با این کمیت ساده، داریم

$$\begin{aligned} Q &= \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} = Q_0 \sum_\nu e^{-\beta E_\nu^{(0)}} e^{-\beta \Delta E_\nu} / Q_0 \\ &= Q_0 \langle e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0 \end{aligned}$$

که در آن $\langle \dots \rangle_0$ میانگین هنگرد بندادی مأخوذ با ذخیره انرژی $E_\nu^{(0)}$ را نشان می‌دهد. وقتی در بخش ۵-۵، روش نظریه اختلال ترمودینامیکی را بررسی می‌کردیم، این نتیجه را در نظر داشتیم، یک نتیجه دیگر ناشی از فاکتورگیری عامل بولتزمن، عبارت است از

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= Q^{-1} \sum_\nu G_\nu e^{-\beta E_\nu} \\ &= (Q_0 / Q) \langle G_\nu e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0 \\ &= \langle G_\nu e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0 / \langle e^{-\beta \Delta E_\nu} \rangle_0 \end{aligned}$$

این فرمولها، مبنایی برای شگردهای مونت کارلو به نام نمونه‌گیری غیر بولتزمن و نمونه‌گیری چتری، فراهم می‌آورند. در حالت خاص نظر به اینکه یک مسیر مونت کارلو با انرژی $E_V^{(\circ)}$ می‌تواند برای محاسبه میانگینهای نموده شده با $\langle \dots \rangle$ به کار روند، می‌توانیم از فرمولهای فاکتورگیری برای محاسبه $\langle G \rangle$ و (Q/Q_0) ، استفاده کنیم هر چند هم نمونه‌گیری با استفاده از $E_V^{(\circ)}$ ، با توزیع بولتزمن، $(-\beta E_V)$ ، سازگار نباشد.

ساده‌ترین ایده‌ای که در این زمینه به ذهن می‌رسد، عبارت است از محاسبه انرژی آزاد کل از روی $\ln(Q/Q_0)$ ، با قرار دادن $E_V^{(\circ)} = 0$. اما این ایده چندان هم خوب نیست، زیرا مسیر غیر اریب خواهد بود و قسمت اعظم مسیر می‌تواند مصروف کاوش نواحی فضای آرایشی شود که وقتی انرژی E_V باشد، دور از دسترس‌اند. نکته روش مونت کارلو، اجتناب از چنین کاوشهای بی‌ثمری است. نمونه‌گیری غیر بولتزمن هنگامی یک ابزار قوی به شمار می‌آید که انرژی مرجع یا نامختل، $E_V^{(\circ)}$ ، مسیری ایجاد کند که به مسیر E_V نزدیک باشد.

تمرین ۶-۶ یک مغناطیس آیزینگ در دمای T و مغناطیسی دیگر در دمای دیگری، T' را در نظر بگیرید. نشان دهید که اختلاف انرژی آزاد بر واحد دما بین این دو، از میانگین‌گیری

$$\exp \left[-E_V \left(\frac{1}{k_B T'} - \frac{1}{k_B T} \right) \right]$$

روی یک مسیر مونت کارلوی سیستم در یکی از این دو دما به دست می‌آید.

نمونه‌گیری غیر بولتزمنی را همچنین می‌توان برای از میان برداشتن تنگناهایی به کار برد که مسائل شبه ارگودیکی ایجاد می‌کنند، و به ندرت اتفاق می‌افتد که مورد نظر قرار گیرند. نخست مورد اول را در نظر می‌گیریم. فرض کنید یک سد فعال‌سازی ناحیه‌ای از فضای آرایش را از ناحیه دیگر جدا می‌کند، و فرض کنید که می‌توان این سد را شناخت و در یک آرایش یا مجموعه‌ای از آرایشها جای داد. در آن صورت می‌توانیم یک سیستم مرجع تشکیل دهیم که در آن، سد، برداشته شده است؛ یعنی، فرض می‌کنیم

$$E_V^{(\circ)} = E_V - V_V$$

که در آن V_V در ناحیه‌ای که E_V دارای سد است، بزرگ، و در غیر این صورت، صفر است. مسیرهایی که بر پایه انرژی $E_V^{(\circ)}$ استوارند واقعاً هم در ناحیه سد زمان را تلف خواهند کرد، اما آنها نیز از یک طرف سد به طرف دیگر آن عبور خواهند کرد، و به این ترتیب طرحی برای حل مسائل شبه ارگودیکی فراهم خواهند آورد.

وضعیت دیگری که به آن اشاره کردیم وقتی پیش می‌آید که رویدادهای نسبتاً کمیاب را در نظر بگیریم. مثلاً، فرض کنید بخواهیم رفتار اسپینهای محیطی (پیرامونی) را در شرایطی تحلیل کنیم که همهٔ اسپینهای یک بلوک $n \times n$ به طور کامل هم‌خط باشند. در حالی که این‌گونه بلوکها به نحوی خودبه‌خود تشکیل می‌شوند، و وجود آنها می‌تواند وسیلهٔ توجه به چیز جالب توجهی باشد، ظهور طبیعی این بلوک کاملاً هم‌خط $n \times n$ ممکن است طی یک دورهٔ مسیر مونت‌کارلو بسیار به ندرت اتفاق افتد.

تمرین ۶-۷ مسئلهٔ مشابهی را در نظر بگیرید که در نظریهٔ محلولها پیش می‌آید. دو محلول در یک مایع متشکل از 400 مولکول حلال را برای شبیه‌سازی یک محلول با غلظت بسیار کم در نظر می‌گیریم، فرض کنید مواد حل شده شدیداً برهم‌کنش دارند، ما می‌خواهیم این برهم‌کنشها با واسطهٔ مادهٔ حلال را مطالعه‌کنیم. در این صورت، تنها آن آرایشها مورد توجه ما قرار می‌گیرند که در آنها مواد حل شده به یکدیگر نزدیک‌اند. از یک مدل شبکه بهره‌گیری و کسر آرایشهای دستیافتنی را که در آنها مواد حل شده به یکدیگر نزدیک‌اند، در سیستم کل برآورد کنید. (این کسر عدد فوق‌العاده کوچکی است).

چگونه باید به آمار معناداری برای این رخدادهای کمیاب دست یابیم، بدون اینکه وقتمان را با آرایشهای نامناسب، هر چند هم دستیافتنی، تلف کرده باشیم؟ پاسخ این پرسش به قرار زیر است:
یک مسیر مونت‌کارلوی غیر بولتزمنی با انرژی به صورت زیر تشکیل می‌دهیم:

$$E_{\nu}^{(0)} = E_{\nu} + W_{\nu}$$

که در آن W_{ν} برای ردهٔ قابل توجهی از آرایشها صفر، و برای کل سایر آرایشها، بسیار بزرگ است. در این صورت، انرژی W_{ν} را یک پتانسیل چتری می‌نامیم. این پتانسیل مسیر مونت‌کارلو را فقط به سوی نمونه‌گیری آرایشهای نادر مورد نظر گرایش پیدا می‌کند. به نمونه‌گیری غیر بولتزمنی که به این طریق اجرا می‌شود، نمونه‌گیری چتری می‌گویند.

برای نمایش این روش، در مابقی این بخش، محاسبهٔ تابع انرژی آزاد، $\tilde{A}(M)$ (بخش ۵-۳)، را بررسی می‌کنیم. برای مغناطیس آیزینگ این تابع به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\exp[-\beta \tilde{A}(M)] = \sum_{\nu} \Delta \left(M - \mu \sum_{i=1}^N s_i \right) \exp(-\beta E_{\nu})$$

که در آن $\Delta(x)$ دلتای کرونکر است (هرگاه $x = 0$ ، این دلتا برابر یک و در غیراین صورت صفر است). یعنی، $\exp[-\beta \tilde{A}(M)]$ مجموع موزون بولتزمن روی حالت‌هایی است که به‌ازای آنها

مغناطش خالص M است. معلوم است که داریم

$$\exp[-\beta \bar{A}(M)] \propto P(M) = \left\langle \Delta \left(M - \mu \sum_{i=1}^N s_i \right) \right\rangle$$

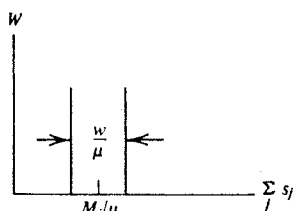
که در آن $P(M)$ ، احتمال مشاهده مغناطیس آیزینگ با مغناطش M است. [در حد یک سیستم نامتناهی، اختلاف اعداد صحیح بین مقادیر مختلف M/μ ، در مقایسه با گستره کل M/μ ، که بین $-N$ و N است، بینهایت کوچک می‌شود. در این حد، دلتای کرونکر را می‌توان با تابع دلتای دیراک جانشین کرد، و در آن صورت $P(M)$ به صورت یک توزیع احتمال درمی‌آید.]
در محاسبه ساده و سراسری از $\bar{A}(M)$ ، باید تعداد دفعاتی را که حالت‌های با مغناطش معلوم طی یک مسیر مونت کارلو اتفاق می‌افتند، تحلیل کرد. نموداری ستونی که از این تحلیل پدید می‌آید، با $P(M)$ متناسب است؛ لگاریتم آن، $\bar{A}(M)$ را تعیین می‌کند. در بسیاری از موارد، چنین شیوه‌ای کاملاً رضایت‌بخش است. ولی هرگاه وضعیت تقارن شکسته (یعنی، به ازای $T < T_c$) را بررسی کنیم، و برنامه ما محاسبه $\bar{A}(M)$ برای یک گستره وسیع از مقادیر M باشد، بی‌درنگ با مشکلی جدی روبه‌رو می‌شویم. در حالت خاص، به ازای $T < T_c$ ، $\bar{A}(M)$ تابعی از M است، و در مورد سیستمی بزرگ، اکثر قریب به اتفاق حالتها، در مقایسه با حالت‌هایی که در آنها $M \approx \pm Nm\mu$ (اینجا، $m\mu$ مغناطش خودبه‌خودی هر اسپین است)، از لحاظ وزن آماری قابل چشم‌پوشی است. مثلاً، حتی در مورد سیستمی نسبتاً کوچک، $400 = 20 \times 20$ اسپین، در $k_B T / J \approx 1$ انرژی سطحی تقریباً برابر $1^\circ k_B T$ است، و از این رو احتمال حالت‌های $M = 0$ ، در حدود $\exp(-1^\circ)$ ، کمتر از حالت‌های تقارن شکسته است. در نتیجه، مواجهه با حالت‌های $M = 0$ ، یک رخداد نادر است و تحت این شرایط، آمار نسبتاً ناچیز برای این نواحی مواجهه نادر به دست می‌آید.

با همه اینها، روش نمونه‌گیری چتری، این مشکل را برطرف می‌کند. مجموعه‌ای از پتانسیل‌های چتری یا پنجره‌ای اختیار می‌کنیم

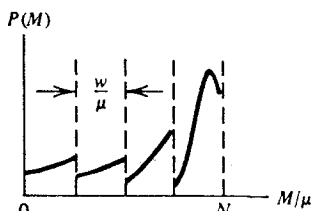
$$W_\nu = 0, \quad M_i - w/2 \leq \mu \sum_{j=1}^N s_j \leq M_i + w/2 \quad \text{به‌ازای}$$

در غیر این صورت، $= \infty$

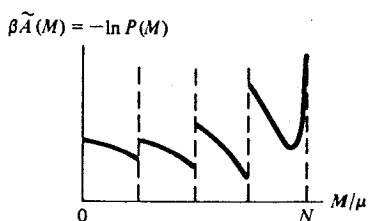
برای هر کدام از این پتانسیل‌ها یعنی، به‌ازای هر M_i ، یک شبیه‌سازی انجام می‌شود. در داخل هر پنجره، تحلیل نمودار ستونی برای تعیین احتمال مغناطش در گستره بین $M_i - w/2$ و $M_i + w/2$ صورت می‌گیرد. پس از اینکه گستره کامل مغناطش به این طریق مطالعه شد [که مستلزم کمینه‌ای از تعداد $(N\mu/w)$ شبیه‌سازی جداگانه است]، $P(M)$ کامل و از این رو $\bar{A}(M)$ را با این شرط



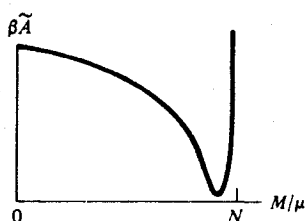
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۴-۶ روش نمونه‌گیری چتری.

که تابع اخیر را یک تابع پیوسته از یک پنجره به پنجره بعدی قرار می‌دهیم، می‌یابیم. در اینجا، توجه کنید که با این شیوه، $\tilde{A}(M)$ در هر پنجره، در محدوده یک مقدار ثابت جمعی تعیین می‌شود. وجود این مقدار ثابت، که باید از یک پنجره به پنجره دیگر تنظیم شود، پیامد این واقعیت است که نمودارهای ستونی، احتمالها را در هر پنجره، همراه با مقدار ثابت بهنجارش تعیین می‌کنند.

در شکل ۴-۶ طرحی از این روش را مشاهده می‌کنید. شکل (الف)، یکی از پتانسیلهای پنجره‌ای را نشان می‌دهد؛ در (ب) و (ج) مجموعه‌ای از، به ترتیب، احتمالها و انرژیهای آزاد $\tilde{A}(M) = -\beta^{-1} \ln P(M)$ را، که تحت شرایط ایده‌آل از هر پنجره کسب می‌شد، ترسیم کرده‌ایم؛ در شکل (د)، منحنی پیوسته‌ای را که از پیوستن $\tilde{A}(M)$ از هر ناحیه حاصل می‌شد، با فرض وجود نقاط مشترک پنجره‌ها با همسایه‌هایشان، مشاهده می‌کنید.

یکی از راههای توجیه این شیوه به این قرار است که با حرکت از یک پنجره به پنجره دیگر، سیستم را به طور برگشت‌پذیر از میان حالت‌های مربوط به پیش می‌رانید. ”برگشت‌پذیر“ به این سبب می‌گوییم که در داخل هر پنجره، همه حالتها یا افت‌وخیزها مطابق توزیع بولتزمن نمونه‌گیری می‌شوند. به شرط اینکه وردش $\tilde{A}(M)$ بیشتر از $k_B T$ یا $2k_B T$ در داخل هر پنجره نباشد، باید بتوان (با مسیری که به اندازه کافی طولانی باشد) آمار در هر پنجره را به درستی نمونه‌گیری کرد. فرض کنید τ مدت زمان کامپیوتری برای کسب این آمار در هر پنجره را نشان دهد. در این صورت، مدت زمان کل محاسبه برای تعیین $\tilde{A}(M)$ ، $n\tau$ خواهد شد، که در آن n تعداد پنجره‌های لازم

برای پوشش گستره کل M است. توجه داشته باشید که^۱

$$\tau \propto w^2$$

بنابراین، مدت زمان کل لازم برای تعیین $\bar{A}(M)$ با روش نمونه‌گیری چتری عبارت است از

$$\text{زمان نمونه‌گیری} \propto nw^2$$

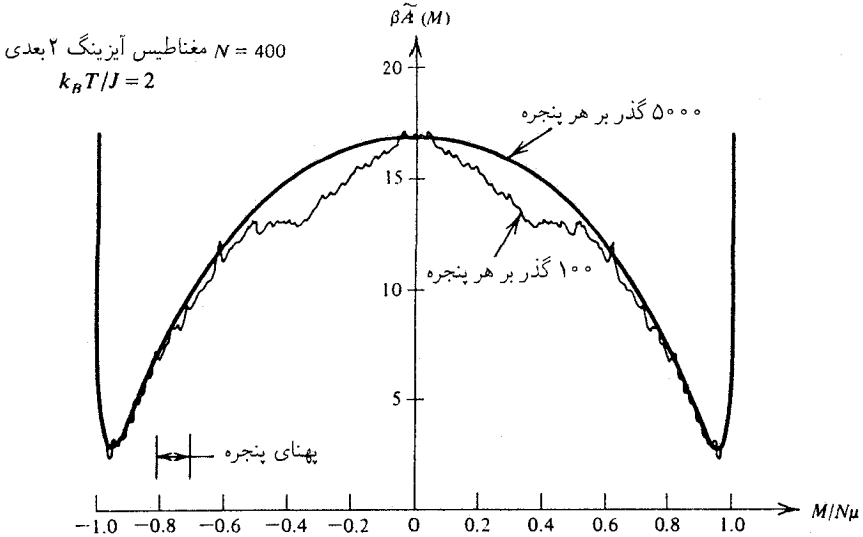
حال، ببینیم چنانچه از این روش استفاده نمی‌کردیم، این کار چقدر وقت می‌گرفت؟ به عنوان یک کران پایین، فرض بگیریم که $\bar{A}(M)$ در سرتاسر گستره M بیش از چند $k_B T$ تغییر نکند. اندازه این گستره، nw است، لذا زمان نمونه‌گیری این گستره متناسب است با زمان نمونه‌گیری $(nw)^2 = nt$. بدینسان، بدون پنجره‌ها مدت زمان محاسبه n بار طولانی‌تر از زمان صرف شده با تعداد n پنجره می‌شود. مزیت نمونه‌گیری چتری (یعنی، مدت زمان محاسبه کوتاهتر) حتی از این هم بیشتر است؛ البته، هرگاه گستره‌های M دارای مقادیر بالای $\bar{A}(M)$ ، بنابراین احتمالهای نسبتاً پایین باشد.

تمرین ۸-۶ این استدلال می‌تواند به این معنی هم باشد که با انتخاب پنجره‌های فوق‌العاده باریک، کارایی بسیار زیادی حاصل می‌شود. چرا این استدلال نادرست است؟ [راهنمایی: آهنگ پذیرش گامها در مسیر مونت کارلو را بررسی کنید]. ■

کد بیسیک مخصوص ۴۰۰ اسپین مغناطیس آیزینگ به خاطر اجرای یک محاسبه نمونه‌گیری چتری برای $\bar{A}(M)$ تعدیل شده است. در شکل ۵-۶ برخی از نتایج نمایانگر حاصل از این طریق را مشاهده می‌کنید.

در این محاسبات یک پنجره به پهنای 40μ به کار رفته است. یعنی، بین $M = 0$ و $M = 400\mu$ ، از تعداد ۱۰ پنجره استفاده شده است. در هر پنجره مسیرهای طولانی اجرا شده‌اند. این الگوریتم، با الگوریتم ارائه شده در بخش ۲-۶ یکی است، جز اینکه یک معیار عدم پذیرش اضافی هم به کار رفته است. علی‌الخصوص، اگر مغناطش کل، $\sum_i s_i \mu$ ، خارج از پنجره مشخص بیفتد، حرکتها نپذیرفته شده خواهند شد. در غیر این صورت، ضوابط و معیارهای پذیرش-عدم‌پذیرش، با طرح متروپولیس یکی هستند. تعداد "گذرهای" اشاره شده در شکل، به طول مسیرهای اجرا شده در هر پنجره برمی‌گردد. یک گذر نمایانگر $N = 400$ حرکتی است که به انجام آن مبادرت شده است. به این ترتیب، ۱۰۰ گذر به یک مسیر با ۴۰۰۰۰ گام برمی‌گردد. آمار حاصل از این مسیر، ظاهراً به تقریب هم به خوبی آمار حاصل از ۵۰۰۰ گذر نیست.

۱. استدلالی که این تناسب بر آن استوار است، مستلزم آگاهی از این امر است که در یک گردش کاتوره‌ای، یا فرایندهای پخش، نظیر مونت کارلو، فاصله مربعی میانگین که در زمان t طی می‌شود، متناسب با t است. درباره حرکت‌های پخش در فصل ۸ بحث خواهیم کرد.



شکل ۵-۶ $\bar{A}(M)$ محاسبه شده توسط نمونه‌گیری چتری.

پیش از خاتمه این بخش، جالب است که به ظهور کیفی انرژی آزاد، $\bar{A}(M)$ ، که محاسبه کرده‌ایم، بپردازیم. با ملاحظه شکل ۵-۶، می‌بینیم که محاسبه‌ها واقعاً جنبه تقارن شکسته‌ای را نشان می‌دهند، که در آن حالت‌های پایدار به‌ازای $M \neq 0$ وجود دارند. به علاوه، می‌بینیم که سد نسبتاً تخت است و چاهها هم تا حدودی باریک‌اند. می‌توانید پیش‌بینی کنید که این جنبه‌ها چگونه به ابعاد سیستم بستگی دارند؟ نخست به حالت‌های پایدار می‌اندیشیم. هرگاه نمودار $\beta \bar{A}(M)$ را به صورت تابعی از $M/N\mu$ ترسیم کنیم، ملاحظه می‌کنیم که کمینه‌های آن با افزایش N ، باریکتر می‌شوند، علت این است که پهنای یک چاه برای یکی از حالت‌های پایدار، اندازه نوعی افت و خیزهای خودبه‌خودی در پارامتر ترتیب را تعیین می‌کند، و چون $\langle (\delta M)^2 \rangle = \partial \langle M \rangle / \partial \beta H$ ، ریشه میانگین مربعی افت و خیز $M/N\mu$ ، از مرتبه بزرگی $1/\sqrt{N}$ است.

حال، درباره سد مجزاکننده حالت‌های پایدار چه می‌توان گفت؟ در اینجا، هرگاه N افزایش یابد، سدی که در شکل ۵-۶ دیده می‌شود باید هم بلندتر و هم تخت‌تر شود. استدلالی که پشتوانه این پیش‌بینی است، روی چارچوب انرژی‌تیکی تشکیل یک سطح و محرک‌های سطحی متمرکز است؛ این مطلب را به‌عنوان مسئله به دانشجویان می‌گذاریم تا در باره‌اش فکر کنند. (راهنمایی: ابتدا، مبحث انرژی‌تیکی تغییر یک ناحیه مغناطیس آیزینگ منظم به ناحیه‌ای با اسپین مخالف را بررسی کنید. برای انجام این کار، باید یک سطح ایجاد شود، و اندازه مغناطش خالص کاهش خواهد یافت. سپس، انرژی مربوط به برانگیزشهای سطح را که برای کاهش بیشتر M مورد نیاز است را در نظر بگیرید و بررسی کنید.)

۴-۶ مونت کارلوی کوانتومی

در بخش ۸-۵ با مفهوم مسیره‌های کوانتومی گسسته آشنا شدیم و نشان دادیم که مکانیک کوانتومی، در این طرز نمایش، چگونه با نمونه‌گیری موزون بولتزمن افت‌وخیزها در یک سیستم کلاسیکی گسسته با چندین درجه آزادی هم‌ریخت است. از آنجا که این نوع نمونه‌گیری را می‌توان با مونت کارلو انجام داد، این نگاهت مبنایی برای اجرای محاسبه‌های مونت کارلوی کوانتومی فراهم می‌آورد. به این رهیافت خاص، که در این بخش بررسی می‌شود، معمولاً مونت کارلوی کوانتومی انتگرال مسیر می‌گویند، که برای تمیز آن از انبوه طرح‌های نمونه‌گیری مونت کارلوی دیگر است که برای پدید آوردن راه‌حلهای عددی برای معادله شرودینگر به کار می‌روند. مونت کارلوی انتگرال مسیر، روش انتخابی برای مطالعه سیستمهای کوانتومی در دماهای ناصفر است.

با ملاحظه فقط یک مدل، این مبحث را در سطح نسبتاً ساده‌ای برگزار خواهیم کرد. این مدل عبارت است از سیستم کوانتومی دو حالتی جفت شده با یک میدان افت‌وخیزکننده گاوسی. این همان مدلی است که در بخش ۸-۵ و تمرین ۵-۲۶ مطرح شده است. این همان سیستمی است که می‌توان آن را به‌طور تحلیلی بررسی کرد و مقایسه بررسی تحلیلی دقیق با شگرد مونت کارلوی کوانتومی، به منزله یک نمایش سودمند همگرایی نمونه‌گیری مونت کارلو به شمار می‌رود. بنابر تحلیل مدل ارائه شده در بخش ۸-۵، و تمرین ۵-۲۶، افت‌وخیزهای کوانتایی باید از توزیع زیر نمونه‌گیری شوند:

$$W(u_1, \dots, u_P; \mathcal{E}) \propto \exp[\mathcal{L}(u_1, \dots, u_P; \mathcal{E})]$$

که در آن

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & -\beta \mathcal{E}^2 / 2\sigma + (\beta/P)\mu \sum_{i=1}^P u_i \mathcal{E} \\ & - \frac{1}{P} \ln(\beta \Delta / P) \sum_{i=1}^P u_i u_{i+1} \end{aligned}$$

در اینجا

$$u_i = \pm 1$$

حالت سیستم کوانتومی را در i امین نقطه در مسیر کوانتومی مشخص می‌کند، تعداد این نقاط، P است، و شرط تناوبی بودن عبارت از: $u_{P+1} = u_1$. مانند بخش ۸-۵، در اینجا هم پارامترهای Δ و μ به ترتیب ناظر بر بزرگی دوقطبی و نیمه شکافتگی تونلی سیستم دو حالتی هستند. میدان

الکتریکی، \mathcal{E} ، متغیر پیوسته‌ای است که بین $-\infty$ و ∞ نوسان می‌کند؛ اما به سبب مقدار متناهی σ ، مقادیر مطلق \mathcal{E} نزدیک به $\sqrt{\sigma/\beta}$ کاملاً متداول‌اند.

کمیت \mathcal{S} غالباً کنش نامیده می‌شود. کنش تابعی از تعداد P نقطه در مسیر کوانتومی (u_1, \dots, u_P) است. نمایش گسسته مسیر کوانتومی در حد پیوستگی تعدادی نامتناهی از نقاط روی مسیر یعنی در حد $P \rightarrow \infty$ ، کامل می‌شود. در این حد، مسیر از مجموعه P متغیر، از u_1 الی u_P ، به یک تابع از متغیر پیوسته تبدیل می‌شود. در آن صورت، کنش کمیتی است که مقدارش به یک تابع بستگی دارد، و چنین کمیتی را کمیت تابعی می‌گویند.

کدی کامپیوتری ارائه شده در پایان فصل، که به زبان بیسیک نوشته شده است، و در کامپیوتر IBM PC اجرا می‌شود، تابع وزن گسسته $W(u_1, \dots, u_P; \mathcal{E})$ را به طریقه زیر نمونه‌گیری می‌کند: با یک پیکربندی معلوم شروع می‌شود. یکی از $P + 1$ متغیر، از u_1 تا u_P و \mathcal{E} به‌طور کاتوره‌ای شناسایی می‌شود، و متغیر شناسایی شده تغییر داده می‌شود. مثلاً، اگر این متغیر، u_i است، تغییر متناظر با $-u_i \rightarrow u_i$ صورت می‌گیرد. از سوی دیگر، هرگاه متغیر شناسایی شده، میدان \mathcal{E} باشد، در آن صورت تغییر به صورت $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + \Delta \mathcal{E}$ خواهد بود که در آن اندازه $\Delta \mathcal{E}$ به‌طور کاتوره‌ای از یک مجموعه پیوسته اعداد تولید شده به کمک مولد اعداد شبه‌کاتوره‌ای گرفته می‌شود. این تغییر یکی از متغیرهایی است که به تغییر در کنش، $\Delta \mathcal{S}$ ، می‌انجامد. مثلاً، هرگاه $-u_i \rightarrow u_i$ در آن صورت

$$\Delta \mathcal{S} = \mathcal{S}(u_1, \dots, -u_i, \dots; \mathcal{E}) - \mathcal{S}(u_1, \dots, u_i, \dots; \mathcal{E})$$

آنگاه عامل بولتزمن وابسته به این تغییر، $\exp(\Delta \mathcal{S})$ ، حاصل از توزیع یکنواخت بین صفر و یک مقایسه می‌شود. اگر داشته باشیم

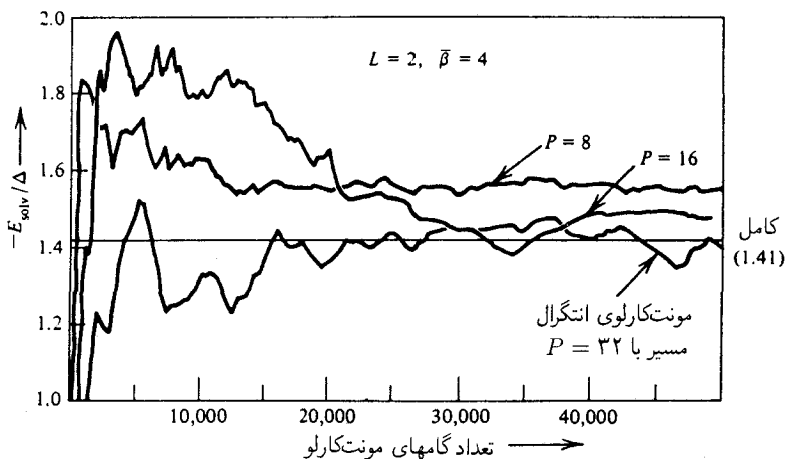
$$\exp(\Delta \mathcal{S}) > x$$

آنگاه حرکت پذیرفته می‌شود. [توجه کنید که اگر $\Delta \mathcal{S} > 0$ آنگاه هیچ مقایسه صریحی لازم نیست، زیرا در آن حالت $\exp(\Delta \mathcal{S}) > 1$ ولی هرگاه

$$\exp(\Delta \mathcal{S}) < x$$

باشد، حرکت پذیرفته نشده خواهد بود. یک حرکت پذیرفته به این معناست که پیکربندی جدید سیستم پیکربندی تغییر یافته است. حرکت پذیرفته نشده یعنی اینکه پیکربندی جدید نسبت به پیکربندی قبلی تغییر نکرده باشد.

همان‌گونه که در بررسی مدل آیزینگ در بخش ۶-۲ دیدیم، این شگرد متروپولیس استاندارد برای یک گام مونت‌کارلو بارها و بارها تکرار می‌شود و مسیری تولید می‌کند که فضای پیکربندی را بر



شکل ۶-۶ میانگین تجمعی برای انرژی حلالپوشی که به کمک مونت کارلوی کوانتومی انتگرال مسیر محاسبه شده است.

طبق وزن آماری $W(u_1, \dots, u_P; \mathcal{E})$ نمونه‌گیری می‌کند. نتایج نوعی حاصل در میانگین‌گیری خاصیتها را روی این مسیرها در شکل ۶-۶ مشاهده می‌کنید. خاصیت ویژه‌ای را که در این شکل مورد نظر قرار گرفته، عبارت است از انرژی حلالپوشی متناظر با میانگین جفت‌شدگی بین میدان الکتریکی و دوقطبی کوانتایی. یعنی

$$E_{\text{حلال}} = \left\langle \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \mu \mathcal{E} u_i \right\rangle$$

در شکل ۶-۶ واگرایی میانگین‌گیری را در بستگی آن به تعداد متناهی گامهای شبیه‌سازی و در پیروی آن از تعداد متناهی نقاط انتگرال مسیر گسسته مشاهده می‌کنید. در هر دو مورد، نتایج دقیق اصولاً فقط هنگامی به دست می‌آیند که تعداد به بینهایت میل کنند. توجه کنید که این مدل توسط دو کمیت بدون بعد کاملاً مشخص شده‌اند: دمای وارون کاهش یافته

$$\bar{\beta} = \beta \Delta$$

و پارامتر جایگزینی

$$L = \sigma \mu^2 / \Delta$$

چنانکه در فصل ۵ بحث شد، هرگاه $L > 1$ ، این مدل یک رفتار شبه‌گذر جایگزینی را نشان

می‌دهد. در تمرین ۶-۱۴، از شما خواسته می‌شود که مونت‌کارلوی کوانتومی را اجرا و تلاش کنید تا این پدیده را مشاهده کنید.

تمرین ۶-۹ ثابت کنید که نتیجه دقیق برای انرژی میانگین جفت‌شدگی در این مدل عبارت است از

$$E_{\text{حلال}} = \frac{-\bar{\beta}\Delta \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\mathcal{E}} e^{-\bar{\beta}\bar{\mathcal{E}}^2/\gamma L} \bar{\mathcal{E}}^2 \sinh(\bar{\beta}\sqrt{1+\bar{\mathcal{E}}^2})}{\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\mathcal{E}} e^{-\bar{\beta}\bar{\mathcal{E}}^2/\gamma L} \bar{\mathcal{E}}^2 \cosh(\bar{\beta}\sqrt{1+\bar{\mathcal{E}}^2})}$$

کد کامپیوتری که این نتایج را برای $P = ۳۲$ نقطه در مسیر کوانتومی تولید می‌کند، در پیوست ۱ آمده است..

تمرینهای اضافی

برای آن دسته از مسائل که مستلزم ذخیره آمارند، ممکن است لازم باشد که از کد بیسیک به زبان ماشین استفاده کنید، یا برنامه‌ها را برای اجرا در یک کامپیوتر سریعتر از IBM PC، بازنویسی کنید. همچنین توجه داشته باشید که بزرگترین عدد صحیح در IBM PC، عبارت است از: ۳۲۷۶۷. بنابراین، هنگام اجرای طرحهای مفصل در آن ماشین، لازم خواهد شد که گام شمار را برای برشمردن صدها حرکت به جای تک به تک حرکتها، تغییر دهید.

۶-۱۰ یک کد مونت‌کارلوی متروپولیس برای یک مغناطیس آیزینگ دوبعدی با ۲۰×۲۰ اسپین، و شرایط کرانه‌ای متناوب بسازید. کد را اجرا کنید و از مسیر، برای تحلیل آمار اسپینی، آمار را گرد آورید. در حالت خاص، کمیت

$$\langle s_1 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle_T$$

را محاسبه کنید و برای جداسازیهای گوناگون بین اسپینهای i و j ، تابع همبستگی زیر را محاسبه کنید

$$\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\left\langle \frac{1}{N_{ij}} \sum_{lm}^{(i,j)} s_l s_m \right\rangle_T - \langle s_i \rangle_T \langle s_j \rangle_T \right]$$

که در آن $\sum_{lm}^{(i,j)}$ روی همه آن زوجهای اسپین در شبکه است که به‌ازای آنها l و m با همان فاصله i و j جدا شده‌اند، و N_{ij} تعداد کل آن زوجها در شبکه است. این محاسبه را برای هر

دو دمای بالاتر و پایتتر از دمای بحرانی انجام دهید، سعی کنید وجود همبستگیهای بلندبرد را در نزدیکی نقطهٔ بحرانی و شکست تقارن خودبه خودی را زیر دمای بحرانی نمایش دهید. ۱۱-۶ یک مدل آیزینگ دوبعدی با یک میدان اضافی خارجی درازتری

$$\sum_{i=1}^N h_i s_i$$

را در نظر بگیرید، که در آن $h_i = +h$ برای اسپینهای مستقر در نیمهٔ چپ سطر فوقانی شبکهٔ مربعی، $h_i = -h$ برای اسپینهای مستقیم در نیمهٔ راست سطح فوقانی و $h_i = 0$ برای سایر جایگاههاست. به ازای مقادیر بزرگ h ، و به ازای $T < T_c$ ، این میدان فصل مشترکها را برای وجود در نزدیکی ستونهای میانی و جانبی شبکهٔ مربعی تغذیه خواهد کرد.

(الف) کد مونت کارلوی داده شده در پیوست ۱ را برای گنجاندن این میدان خارجی جرح و تعدیل کنید و از آن برای مشاهده افت و خیزهای فصلهای مشترک بهره گیرید.

(ب) با کد تعدیل یافته در یک دمای کاملاً پایین T_c (مثلاً $T_c \approx 1/2$)، تابع همبستگی اسپین-اسپین را برای زوجهای اسپین مستقر در نیمه راه ستونی بین ستونهای چپ و راست شبکهٔ مربعی (یعنی، همین ستون در شبکه 20×20) تعیین کنید.

(ج) همان محاسبه مونت کارلوی قسمت (ب) را، البته در اینجا برای پنجمین ستون از چپ، اجرا کنید.

(د) نمودار $\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$ را که در قسمتهای (ب) و (ج) تعیین شدند، به صورت تابعی از فاصلهٔ بین اسپینها، ترسیم کنید. مشاهدات خود را شرح دهید. هرگاه ابعاد سیستم به یک شبکهٔ 40×40 تغییر یابد، و ستونهای نمونه گیری شونده به ترتیب به دهمین و بیستمین ستون تغییر کنند، نتایج حاصل چگونه تغییر می کنند؟

۱۲-۶ کامپیوتر شما حاوی یک مولد عدد شبه کاتوره ای است که دنباله های اعداد (تقریباً) کاتوره ای، x ، با توزیع یکنواخت بین صفر و یک ایجاد می کند. الگوریتمی ابداع کنید که این مولد عدد کاتوره ای برای ایجاد یک توزیع گاوسی از اعداد کاتوره ای، در آن به کار رود. توزیع گاوسی عبارت است از

$$p(x) = \sqrt{\alpha/\pi} e^{-\alpha x^2}$$

و نخستین گشتاورهای متعدد آن عبارت اند از

$$\langle x \rangle = \langle x^2 \rangle = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\langle x^4 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle^2$$

دقت عددی و همگرایی را که الگوریتم شما با آن این گشتاورها را بازآفرینی می‌کند، مطالعه کنید. (توجه: برای کار روی این تمرین، بیش از یک راه وجود دارد. در یکی از روشها، مانند الگوریتم مونت کارلوی متروبولیس، از شیوه پذیرش-عدم پذیرش بهره می‌گیرند. شاید شیوه مؤثرتر دیگری عبارت باشد از تعویض در متغیرها.)

۶-۱۳ در یک مسیر مونت کارلو، به طور کلی برای هر حرکت موقعیت‌آمیز، دو مرحله طی می‌شود. مرحله نخست، انجام یک حرکت امتحانی، و مرحله دوم تشخیص دادن این مطلب است که آیا آن حرکت باید پذیرفته شود یا خیر؟ بنابراین، احتمال گذار $w_{\nu\nu'}$ چنین نوشته می‌شود

$$w_{\nu\nu'} = \pi_{\nu\nu'} \times A_{\nu\nu'}$$

که در آن

$\pi_{\nu\nu'}$ = احتمال در یک مرحله معلوم که اگر سیستم در حالت ν است، یک گذار امتحانی به حالت ν' انجام دهد

و

$A_{\nu\nu'}$ = احتمال اینکه اگر سیستم یک حرکت امتحانی از ν به ν' کرده است این حرکت پذیرفته شود.

(الف) با فرض اینکه $\pi_{\nu\nu'}$ شکلی اختیاری دارد، صورتی از $A_{\nu\nu'}$ را بنویسید به طریقی که توازن جزء به جزء را حفظ کند، به گونه‌ای که یا $A_{\nu\nu}$ و یا $A_{\nu'\nu}$ ، اما نه هر دو، صفر باشد.

(ب) سیستم را با ترازهای انرژی

$$E = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu \text{ عدد صحیح}$$

و احتمالهای گذار

$$\pi_{\nu\nu'} = \begin{cases} p, & \nu' = \nu + 1 \\ 1 - p, & \nu' = \nu - 1 \end{cases}$$

و به ازای همه مقادیر دیگر ν و ν' ، که $\pi_{\nu\nu'}$ صفر باشد، در نظر بگیرید. مقداری برای p بیابید که این احتمال را کمینه کند که هرگاه یک سیستم در حالت ν باشد، هیچ گذاری صورت نخواهد گرفت. یک گزینش مطلوب برای p ، این احتمال را صفر خواهد کرد، که در آن صورت هر حرکتی پذیرفته خواهد شد. چنین طرحهایی، در محاسبه‌های مونت کارلو بارها به کار می‌آیند. زیرا سیستم را در حال حرکت نگه می‌دارند؛ از این رو طول مدت محاسبه‌ای را که برای حصول آمار خوب ضروری است،

کاهش می‌دهند. این روش خاص، وجه ساده‌شده طراحی است که به آن مونت کارلوی "راش" واداشته" یا مونت کارلوی "هوشمند" می‌گویند.

۱۴-۶ سیستم کوانتومی دوحالتی جفت‌شده با میدان الکتریکی گاوسی \mathcal{E} را که در بخش ۸-۵ پیرامون آن بحث کردیم، در نظر بگیرید، فرض کنید که یک میدان غیر افت‌وخیز کننده ایستا، \mathcal{E}_{app} ، بر آن وارد آید. در این صورت، هامیلتونی کل به صورت زیر است

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - m(\mathcal{E} + \mathcal{E}_{app}) + \mathcal{E}^2/2\sigma$$

که

$$\mathcal{H}_0 = \begin{bmatrix} 0 & -\Delta \\ -\Delta & 0 \end{bmatrix}$$

و

$$m = \begin{bmatrix} \mu & 0 \\ 0 & -\mu \end{bmatrix}$$

کمیت‌های Δ ، μ ، و σ مقادیر ثابت‌اند.

(الف) نشان دهید که برای این سیستم، دوقطبی میانگین، $\langle m \rangle$ ، عبارت است از

$$\langle m \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\mathcal{E}} \exp(-\bar{\beta}\bar{\mathcal{E}}^2/2L) \sinh(\bar{\beta}\xi)(\bar{\mathcal{E}} + \bar{\mathcal{E}}_{app})/\xi}{\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\mathcal{E}} \exp(-\bar{\beta}\bar{\mathcal{E}}^2/2L) \cosh(\bar{\beta}\xi)}$$

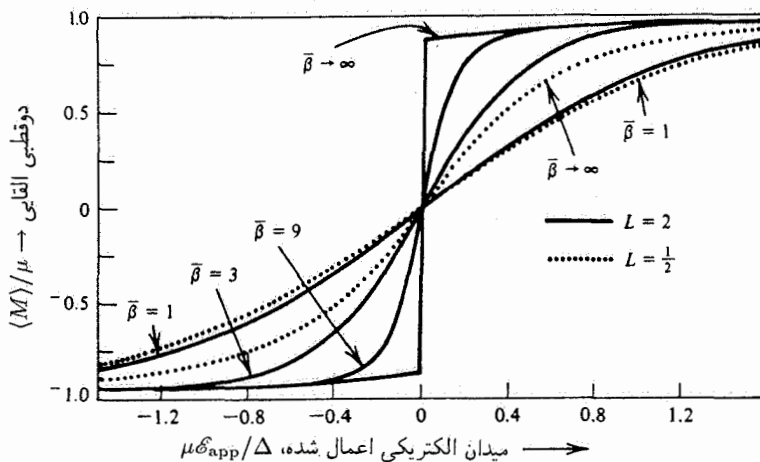
که در آن

$$\xi^2 = [1 + (\bar{\mathcal{E}} + \bar{\mathcal{E}}_{app})^2], \quad \bar{\mathcal{E}}_{app} = (\mu/\Delta)\mathcal{E}_{app}, \quad \bar{\beta} = \beta\Delta$$

و

$$L = \sigma\mu^2/\Delta$$

(ب) مقدار عددی انتگرال‌های قسمت (الف) را بیابید و رفتار $\langle m \rangle$ نمایش‌یافته در شکل ۷-۶ را نشان دهید. توجه کنید که به ازای $\bar{\beta} \rightarrow \infty$ ، تعداد انتگرالها را می‌توان به طور تحلیلی با روش



شکل ۷-۶ موضع دوقطبی افت‌وخیزکننده کوانتومی.

سریعترین فرود یافت.) توجه کنید که به‌ازای $L > 1$ با $\bar{\beta} \rightarrow \infty$ ، سیستم یک گذار جایگزینی را نشان می‌دهد. دربارهٔ این پدیده در بخش ۵-۸ و تمرین ۵-۲۶ بحث شده است.

(ج) برای مطالعهٔ پدیدهٔ جایگزینی، کد مونت‌کارلوی یاد شده در بخش ۴-۶ را تعدیل کنید. در حالت خاص، برای بازسازی نتایج حاصل از شکل با میانگین‌گیری روی مسیرهای مونت‌کارلو اقدام کنید.

۱۵-۶ روشی برای محاسبه انرژی آزاد حلالپوشی برای سیستم کوانتومی دوحالتی جفت شده با میدان الکتریکی گاوسی، ابداع و اجرا کنید. [راهنمایی: لازم خواهد شد که انرژی حلالپوشی، E_{HL} را به‌ازای مقادیر مختلف بزرگی دوقطبی μ ، ضمن ثابت نگه‌داشتن تمام پارامترهای دیگر، محاسبه کنید.] نتایج مونت‌کارلو را با نتیجهٔ کامل به‌دست آمده از انجام انتگرال عددی یک‌بعدی، مقایسه کنید

$$Q = (\Delta/\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\mathcal{E}} \exp(-\bar{\beta}\bar{\mathcal{E}}^2/2L) \cosh(\bar{\beta}\sqrt{1 + \bar{\mathcal{E}}^2})$$

۱۶-۶ کد مونت‌کارلوی مدل آیزینگ برای 400 اسپین را جرح و تعدیل کنید تا محاسبهٔ نمونه‌گیری جتری $\bar{A}(M)$ را به‌صورتی که در بخش ۳-۶ توصیف شده است، انجام دهید. این محاسبات را در دماهای گوناگون انجام دهید و آن مقادیری از M را به‌کارگیرید که در آن، $\bar{A}(M)$ به‌صورت برآورد مغناطش خودبه‌خودی، کمینه است. نتایجی را که به این طریق به‌دست آورده‌اید، با نتیجهٔ کامل مغناطش خودبه‌خودی مدل آیزینگ دوبعدی مربع نامتناهی مقایسه کنید. نتیجهٔ کامل (که

حصول آن نخست توسط سی. ان، یانگ در دههٔ ۱۹۵۰ ارائه شد) عبارت است از

$$m(T) = \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ ((1+z^2)^{1/2}(1-6z^2+z^4)^{1/8}(1-z^2)^{-1/2}), & T < T_c \end{cases}$$

که در آن $z = \exp(-2\beta J)$ و $T_c = \sqrt{2} - 1$ با z_c متناظر است.

کتابشناسی

از جملهٔ چندین نوشتار مفید در خصوص روشهای مونت کارلو عبارت‌اند از:

K. Binder in *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, ed. by K. Binder (Springer-Verlag, N. Y., 1979).

K. Binder in *Applications of the Monte Carlo Method*, ed. by K. Binder (Springer-Verlag, N. Y., 1983).

J. P. Valleau and S. G. Whittington, in *Statistical Mechanics Part A*, ed. by B. J. Berne (Plenum, N. Y., 1977).

J. P. Valleau and G. M. Torrie, *ibid.*

بحث بیشتری در خصوص روشهای مونت کارلو همراه با نرم‌افزار طراحی شده برای ریز کامپیوترها را می‌توان در منابع زیر یافت:

S. E. Koonin, *Computational Physics* (Benjamin-Cummings, Menlo Park, Calif., 1986).

پیوستی با خلاصهٔ زبان بیسیک در کتاب Koonin آمده است.

در حالی‌که ما در باب دینامیک مولکولی بحثی به میان نیاورده‌ایم، دو مطلب راجع به این تکنیک در کتابهای زیر آمده است.

A. Rahman in *Correlation Functions and Quasi-Particle Interactions in Condensed Matter*, ed. by J. W. Halley (Plenum, N. Y., 1978).

I. R. McDonald in *Microscopic Structure and Dynamics of Liquids*, ed. by J. DuPuy and A. J. Dianoux (Plenum, N. Y., 1977).

کارکردن و مشاهدهٔ مسیره‌های کد مونت کارلو که در این بخش توصیف شد، می‌تواند به تکوین کاربرد و شهودی برای افت‌وخیزهای فصل مشترک در یک سیستم دوفازی کمک کند. این

افت‌وخیزها را گاهی امواج موئن می‌گویند. بررسی افت‌وخیزهای سطحی با بهره‌گیری از گازهای شبکه و شبیه‌سازی مونت کارلوی مدل‌های آیزینگ را در مرجع زیر خواهید یافت:

S. K. Ma, *Statistical Mechanics* (World Scientific, Philadelphia, 1985).



سیالهای کلاسیکی

ترتیب نسبی پیکربندی آنها و مولکولها در فازهای سیال و جامد غالباً به کمک اصول مکانیک آماری کلاسیک به دقت توصیف می‌شوند. البته، در این سیستمها الکترونیایی پیرامون هسته‌ها هستند، و رفتار الکترونها مسلماً ماهیت کوانتومی دارد. با همه اینها، بعد از میانگین‌گیری این افت‌وخیزهای کوانتایی، مسئله‌ای که باقی می‌ماند عبارت است از نمونه‌گیری پیکربندی آماری هسته‌ها در برهم‌کنشهای مؤثری که الکترونها القا کرده‌اند و قبلاً حذف شده‌اند. پتانسیلهای بورن-پنهایمر نمونه‌ای از این برهم‌کنشهای مؤثرند که در فصل ۴ بررسی شده‌اند. این شگرد را به‌طور شماتیک در زیر شرح می‌دهم. در تابع پارش

$$Q = \sum_{\nu} \exp(-\beta E_{\nu}),$$

حالت ν را می‌توان به کمک پیکربندی هسته‌ها، که با نماد R نشان شده است، و حالت الکترونی i ، که با $R, i(R)$ پارامتری شده، مشخص کرد. در این صورت تجزیه به عوامل یا پارش حالتها یا افت‌وخیزها، مطابق پیکربندی هسته‌ها مناسب خواهد بود.

$$\begin{aligned} Q &= \sum_R \left\{ \sum_{i(R)} \exp[-\beta E_{R, i(R)}] \right\} \\ &\equiv \sum_R \exp[-\beta \tilde{E}_R] \end{aligned}$$

که در آن $i(R)$ نمایندهٔ i امین حالت الکترونها در هنگام ثابت نگه داشته شدن هسته‌ها (مرکز اتمها) در R است (این منغیر پیکربندی R ، در حقیقت مجموعهٔ عظیمی از تمامی مختصات لازم برای مشخص کردن موضع مکانی همهٔ مرکزهای اتمی است). کمیت \vec{E}_R از دستیابی به مجموع موزون بولتزمن مابین آکولادهاست. این کمیت، انرژی مؤثر، یا انرژی آزاد حاکم بر آمار پیکربندی هسته‌هاست. البته، بحثی که در پاراگراف بالا کردیم، بسی شماتیک است. با این همه، از بخش ۵-۸ و ۴-۶ پی می‌بریم که دست‌کم یک راه برای اجرای مجموع موزون بولتزمن روی افت‌وخیزها یا حالت‌های الکترونی، عبارت است از محاسبهٔ مجموع‌یابی مسیر کوانتومی. بنابراین، مجموع روی $i(R)$ نمایانگر چنین شیوه‌ای است. به‌طور کلی، می‌بینیم که \vec{E}_R انرژی آزاد وابسته به دماست. با همهٔ اینها، حالت‌های الکترونی یک سیستم اکثراً تحت تأثیر پایینترین تراز انرژی‌اند. در آن صورت، نتیجهٔ میانگین‌گیری کامل افت‌وخیزهای کوانتایی الکترونها به کمیتی چون \vec{E}_R می‌انجامد که باید سطح انرژی بورن-انهایمر حالت پایه برای همهٔ هسته‌ها باشد. برای ساده کردن بررسی‌هایمان، فرض می‌کنیم که این تفوق حالت پایه، تقریب مناسب و درستی برای سیستم‌هایی است که در این فصل آنها را بررسی می‌کنیم.

مسئله‌ای که باقی می‌ماند، عبارت است از پیکربندی فضایی هسته‌ها. این مسئله، معمولاً با یک مدل مکانیکی کلاسیکی، به تقریب مناسبی می‌رسد. دلیل این امر، که بعداً در همین فصل دقیقاً ارائه خواهد شد، این است که هسته‌ها از الکترونها بسیار سنگین‌ترند. جرم نسبتاً زیاد حاکی از آن است که عدم قطعیت‌های کوانتومی در موضع هسته‌ها نسبتاً کوچک‌اند، و در نتیجه، پاشیدگی کوانتومی (یعنی، پهنای تابع‌های موج)، وقتی که افت‌وخیزهای فضایی هسته‌ها را در این سیستم‌ها بررسی می‌کنیم، اهمیت خود را از دست می‌دهد.

یک استثنای مهم، که در آن، مدل کلاسیکی یک سیال غیرقابل قبول است، هلیوم در دمای پایین است. دربارهٔ این نوع سیستم‌ها بحث نخواهیم کرد. در عوض، معنای توزیع سرعت و ساختار بین مولکولی سیالهایی نظیر آرگون یا بنزن یک آب را بررسی خواهیم کرد. در این موارد، پس از میانگین‌گیری کامل افت‌وخیزهای مربوط به حالت‌های الکترونی، مدل‌های کلاسیکی دقیق‌اند.

۷-۱ میانگینها در فضای فاز

با اختیار یک مدل کلاسیکی، حالت میکروسکوپیکی سیستم به کمک یک نقطه در فضای فاز مشخص می‌شود. یعنی، با برشردن مؤلفه‌ها و تکانه‌های مزدوج تمامی درجه‌های آزادی کلاسیکی در سیستم، مشخص می‌شود

$$(r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N) = (r^N, p^N) = \text{نقاط در فضای فاز برای}$$

یک سیستم N ذره‌ای

در اینجا، r_i عبارت است از موضع ذره i ، و p_i ، تکانه ذره i و r^N و p^N به ترتیب علامتهای اختصاری مربوط به نقاط در فضای پیکربندی و فضای تکانه هستند. برای اینکه روی یک مدل کلاسیکی بتوان محاسبات مکانیک آماری انجام داد، باید بتوان شباهت کلاسیکی اشیایی نظیر تابع پارش بندادی را محاسبه کرد

$$Q(\beta, N, V) = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

انرژی مربوط به یک نقطه در فضای فاز عبارت است از هامیلتونی. یعنی

$$E_{\nu} \rightarrow \mathcal{H}(r^N, p^N) = K(p^N) + U(r^N)$$

که در آن $K(p^N)$ نشانه انرژی جنبشی درجه‌های آزادی کلاسیکی، و $U(r^N)$ انرژی پتانسیل است. جزء اخیر انرژی، از میانگین‌گیری روی همه درجه‌های آزادی کوانتومی که در مدل کلاسیکی صریحاً منظور نشده‌اند به دست می‌آید. به بیان دیگر، تابع انرژی پتانسیل $U(r^N)$ باید از محاسبه ساختار الکترونی کوانتومی تعیین شود. سرانجام یادآوری کنیم که در یک سیستم نیوتونی پایستار، انرژی جنبشی فقط تابعی از تکانه‌ها، و انرژی پتانسیل فقط تابعی از مختصات است.^۱ نظر به اینکه نقاط در فضای فاز یک پیوستار تشکیل می‌دهند، تابع پارش بندادی کلاسیکی باید چیزی به این صورت باشد

$$Q = (?) \int dr^N \int dp^N \exp[-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)]$$

که در آن $\int dr^N \int dp^N$ کوتاه نوشت عبارت زیر است

$$\int dx_1 \int dx_2 \cdots \int dx_N \int dp_1 \int dp_2 \cdots \int dp_N$$

اما انتگرال فضای فاز دارای ابعاد کنش به توان DN ($D =$ تعداد ابعاد) است بدینسان، باید یک عامل ضربی وجود داشته باشد که در معادله با علامت $(?)$ نشان داده می‌شود، که Q را بدون بعد می‌کند. این عامل باید عام باشد. در نتیجه، می‌توانیم با بررسی تفصیلی یک سیستم خاص، آن را تعیین کنیم. در مورد گازی کامل از ذرات بدون ساختار داریم

$$\mathcal{H}(r^N, p^N) = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m$$

۱. سیستمهای لاگرانژی کلاسیکی با قیدهای هولونومیک، انرژیهای جنبشی‌ای دارند که بتوانند تابع پیکربندیها باشند. اما، این نوع وابستگی، چیزی مصنوع از قیدهای هولونومیک است که در هیچ‌یک از سیستمهایی که در طبیعت یافت می‌شوند، وجود ندارد.

از اینجا هم داریم

$$Q = (?) V^N \left[\int dp \exp(-\beta p^2 / 2m) \right]^N$$

از مقایسهٔ این نتیجه با آنچه که در بخش ۴-۷ (بحث مربوط به گاز کامل کلاسیکی) محاسبه کردیم، پی می‌بریم که

$$(?) = (N! h^{3N})^{-1}$$

بنابراین

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \rightarrow (1/N! h^{3N}) \int dr^N \int dp^N \exp[-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)]$$

با توجه به اینکه N ذرهٔ یکسان باید غیرقابل تمیز باشند، می‌توان به‌ماهیت ضریب $N!$ پی برد. به این ترتیب، انتگرال فضای فاز، حالتها را $N!$ بار اضافه‌شماری می‌کند (یعنی، به تعداد راههای گوناگونی که می‌توان ذرات را نشانه‌گذاری کرد) برای اجتناب از اضافه‌شماری، باید عبارت بالا را به $N!$ تقسیم کنیم. ضریب h^{3N} به دلیلی پیش می‌آید که کمتر واضح است (به استثنای این مورد که دارای ابعاد کنش به توان $3N$ است). یک استدلال سطحی، به اصل عدم قطعیت، یعنی $\delta r^N \delta p^N \sim h^{3N}$ معطوف است. به این سبب، انتظار داریم که عناصر حجمی دیفرانسیل در فضای فاز به مقیاسی شبیه به h^{3N} باشد، یعنی

$$\sum_{\nu} = (N!)^{-1} \sum_{\delta r^N, \delta p^N} \rightarrow (N!)^{-1} h^{-3N} \int dr^N dp^N$$

تمرین ۷-۱ در مورد سیستمی مرکب از سه نوع ذرهٔ متمایز A ، B ، و C ، درستی فرمول تابع پارش کلاسیکی زیر را تحقیق کنید

$$Q = [(N_A!)(N_B!)(N_C!) h^{3(N_A+N_B+N_C)}]^{-1} \int dr^N \int dp^N \times \exp[-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)]$$

در آن (r^N, p^N) کوتاه‌نوشت مربوط به یک نقطه در فضای فاز سیستم ذرات $(N_A + N_B + N_C)$ است.

غالباً، به سیستمهایی برمی‌خوریم که در آنها در هر اتم درجه‌های آزادی کوانتومی‌ای وجود دارد، که با متغیرهای کلاسیکی جفت نمی‌شوند و از این رو بر $U(r^N)$ تأثیری ندارند. در این حالت

$$Q = \frac{1}{N!h^3N} q^N(\beta) \int dr^N \int dp^N \exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{کلاسیکی}}]$$

که در آن $q^N(\beta)$ کوانتومی، تابع پارش برای درجه‌های آزادی جفت نشده مکانیک کوانتومی است. احتمال وجود یک حالت در یک سیستم کلاسیکی عبارت است از $\int f(r^N, p^N) dr^N dp^N$ که در آن

$$f(r^N, p^N) = (r^N, p^N) \text{ فاز } \text{توزیع احتمال برای مشاهده یک سیستم در نقطه فضای فاز}$$

واضح است که

$$f(r^N, p^N) = \exp[-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)] / \int dr^N \int dp^N \exp[-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)]$$

نظر به اینکه هامیلتونی به دو جزء $K(p^N)$ و $U(r^N)$ تقسیم می‌شود، توزیع فضای فاز هم به صورت زیر تجزیه می‌شود

$$f(r^N, p^N) = \Phi(p^N) P(r^N)$$

که در آن

$$\begin{aligned} \Phi(p^N) &= \exp[-\beta K(p^N)] / \int dp^N \exp[-\beta K(p^N)] \\ &= (p^N) \text{ توزیع احتمال برای مشاهده سیستم در نقطه فضای تکانه} \end{aligned}$$

و

$$\begin{aligned} P(r^N) &= \exp[-\beta U(r^N)] / \int dr^N \exp[-\beta U(r^N)] \\ &= (r^N) \text{ توزیع احتمال برای مشاهده سیستم در نقطه فضای پیکربندی} \end{aligned}$$

تمرین ۷-۲ نتیجه‌گیری بالا را به دست آورید.

تمرین ۷-۳ نشان دهید که تابع پارش بندادی چنان به عواملی تجزیه می‌شود که

$$Q = Q_{\text{بیکربندی}} Q_{\text{کامل}}$$

که در آن $Q_{\text{کامل}}$ ، تابع پارش گاز کامل است و

$$Q_{\text{بیکربندی}} = V^{-N} \int dr^{-N} \exp[-\beta U(r^N)]$$

تجزیه به عوامل باز هم بیشتر توزیع تکانه میسر است، زیرا انرژی جنبشی، مجموع حاصل از انرژیهای تک ذره، $\sum_i p_i^2 / 2m$ ، است. از این رو

$$\Phi(p^N) = \prod_{i=1}^N \phi(\mathbf{p}_i)$$

که در آن

$$\phi(\mathbf{p}_i) = e^{-(\beta p_i^2 / 2m)} / \int d\mathbf{p} e^{-\beta p^2 / 2m}$$

[توجه کنید که، $p_i^2 = (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)$ ، که در آن $p_{i\alpha}$ مؤلفه دکارتی تکانه برای ذره i در جهت α است.] توزیع تکانه تک ذره، $\phi(\mathbf{p})$ ، معمولاً توزیع ماکسول-بولتزمن (MB) خوانده می‌شود. در مورد ذره‌ای به جرم m در سیستمی با تعادل گرمایی، این توزیع، تابع توزیع تکانه صحیح است. سیستم می‌تواند در هر فازی (گاز، مایع، یا جامد) باشد و توزیع، به شرطی که مکانیک کلاسیکی دقیق باشد، باز هم صادق است. یکی از پیامدهای توزیع عبارت است از اینکه سرعت (یا تکانه) متوسط یک ذره در یک مایع یا یک گاز (به شرطی که دما تفاوتی نکند)، یکسان است. البته، بسامد برخوردها در مایع بسیار بیشتر است تا در گاز. به همین سبب، یک مولکول در واحد زمان مسافت بیشتری را در یک گاز طی خواهد کرد، تا در یک فاز چگالیده، هر چند هم توزیع سرعت تک مولکول در هر دو فاز یکی باشند.

برخی محاسبه‌های نوعی که می‌توان با توزیع MB به عمل آورد عبارت‌اند از

$$\begin{aligned} \langle |p| \rangle &= \frac{\int d\mathbf{p} |\mathbf{p}| \exp(-\beta p^2 / 2m)}{\int d\mathbf{p} \exp(-\beta p^2 / 2m)} = \frac{\sqrt{\pi} \int_0^\infty dp p^2 \exp(-\beta p^2 / 2m)}{\left[\int_{-\infty}^\infty dp \exp(-\beta p^2 / 2m) \right]^3} \\ &= (\lambda k_B T m / \pi)^{1/2} \end{aligned}$$

و

$$\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle = 3 \langle p_x^2 \rangle = 3 m k_B T$$

■ تمرین ۴-۷ نتایج فوق را به دست آورید.

تمرین ۵-۷ نشان دهید که تابع پارش کلاسیکی به صورت زیر است:

$$Q = (N!)^{-1} \lambda_T^{-rN} \int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]$$

که در آن، عبارت

$$\lambda_T = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$$

■ طول موج گرمایی نامیده می‌شود.

تمرین ۶-۷ با علم به اینکه در چگالیهای مایع نوعی، $\rho \sigma^3 \approx 1$ و $\rho = N/V$ ، σ قطر یک مولکول است، مسافت آزاد میانگین، و بسامد برخورد یک مولکول در مایعی با دمای اتاق را برآورد کنید. اعداد به دست آمده را با مقادیر فاز گازی مقایسه کنید.

از توزیع MB می‌توان برای پی بردن به این امر بهره گرفت که آیا اجتناب از معادله شرویدینگر و استفاده از مکانیک کلاسیکی برای توصیف حالت‌های میکروسکوپیکی یک سیستم تقریب خوبی به شمار می‌رود یا خیر. مکانیک کلاسیکی هنگامی صادق است که طول موج دو بروی

$$\lambda_{\text{دوبروی}} = h/p$$

در مقایسه با مقیاسهای طولی بین مولکولی مربوطه، کوچک باشد. یکی از برآوردها برای مقدار نوعی دوروی λ عبارت است از

$$\lambda_{\text{دوروی}} \sim h / \langle |p| \rangle = h / \sqrt{\lambda k_B T m / \pi} \approx \lambda_T$$

این طول عبارت است از فاصله نوعی که روی آن موضع تک ذره، بنابر اصل هایزنبرگ نامعین باقی می ماند. هرگاه λ_T در مقایسه با هر مقیاس طولی مربوط، کوچک باشد، ماهیت کوانتایی افت و خیزها اهمیت خود را از دست می دهد. برای یک گاز رقیق، طولهای مربوطه عبارت اند از $\rho^{-1/3}$ (فاصله نوعی بین ذرات) و σ (قطر هر ذره). در اینجا، شرط

$$\lambda_T < \sigma$$

می توانست به عنوان یک ضابطه برای معتبر بودن مکانیک آماری کلاسیکی، کافی به نظر رسد. ولی به طور کلی، باید مقیاسهای فاصله ای را در نظر گرفت که کوچکترین افت و خیزهای فضایی تحت بررسی را مشخص می کنند. مدل کلاسیکی جایی اعتبار دارد که برای افت و خیزهای نوعی تغییرات فاصله بین مولکولی از مرتبه بزرگی λ_T ، تغییرات انرژی پتانسیلی پدید آورد که در مقایسه با $k_B T$ کوچک باشند. بنابراین، در چگالیهای مایع، پارامتری که اهمیت مکانیک کوانتومی را می سنجد، عبارت است از $\beta \lambda_T \langle |F| \rangle$ ، که در آن $|F|$ بزرگی نیروی بین زوجهای ذرات همسایه است. هرگاه این پارامتر کوچک باشد، یک مدل کلاسیکی مصداق پیدا می کند؛ اگر پارامتر بزرگ باشد، باید ماهیت کوانتایی افت و خیزها منظور شود.

تمرین ۷-۷ برای نیتروژن مایع در نقطه سه گانه اش، λ_T را با "قطر" مولکول N_2 (حدوداً 4 \AA) مقایسه کنید.

فشار، از انرژی آزاد با دیفرانسیل گیری نسبت به حجم، V ، به دست می آید. یعنی، $p = -(\partial A / \partial V)_{T, N}$. بر اثر فاکتورگیری تابع پارش، این رابطه به آن معناست که معادله حالت از جزء آرایشی تابع پارش به دست آمده است. یعنی

$$\begin{aligned} \beta p &= (\partial \ln Q / \partial V)_{N, \beta} \\ &= \frac{\partial}{\partial V} \ln \int dr^N \exp[-\beta U(r^N)] \end{aligned}$$

از همه برهم کنشهای کرانه با سیستم چشم می پوشیم، جز برهم کنشهایی که سیستم را به یک حجم خاص در فضا محصور می کنند. از این رو، وابستگی حجمی انتگرال آرایشی، فقط در حدهای

انتگرال‌گیری است. توجه داشته باشید که با افزایش حجم، انتگرال آریشی هم لزوماً افزایش می‌یابد، زیرا عبارت زیر انتگرال همیشه مثبت است. به این ترتیب، در حیطهٔ ردهٔ مدل‌هایی که اینجا بررسی می‌کنیم، فشار سیستم تعادل همواره مثبت است.

توجه داشته باشید که در مدل‌های کلاسیکی، پیش‌بینی می‌کنیم که جزء آریشی تابع پارش، مستقل از تکانه‌ها و جرم‌های ذرات است. بنابراین، معادلهٔ حالت، $p = p(\beta, \rho)$ ، از جرم ذرات سیستم مستقل است. لذا هرگاه حرکت‌های انتقالی و چرخشی مولکول‌های آب به کمک مکانیک کلاسیکی به خوبی توصیف شده باشند، آنگاه معادلهٔ حالت مایعاتی چون H_2O و D_2O یکسان خواهند بود. ولی، وضعیت در عمل چنان است که تفاوت‌های قابل توجهی وجود دارد. قبلاً، بیشینهٔ چگالی در $\rho(T)$ در فشار یک اتمسفر برای H_2O در $4^\circ C$ و برای D_2O در $10^\circ C$ روی می‌دهد. همچنین، نقطهٔ انجماد D_2O در دمای بالاتری از آن H_2O است. برای بررسی این پدیده‌ها بر پایه‌های فیزیکی، می‌توان فرض کرد که نقش مکانیک کوانتومی، نامشخص کردن موضع آنها در یک فاصلهٔ $\sqrt{\beta \hbar^2 / m}$ است. برای یک پروتون در دمای اتاق، این عبارت متناظر است با طولی در حدود 3 \AA . قطر یک مولکول آب در حدود 3 \AA است. چون پروتونها پیوندی قوی با اتم‌های اکسیژن دارند، قسمت عمدهٔ نامشخص شدن با حرکت رخگرد مولکول‌های آب بستگی دارد. با افزایش جرم اتمی، موضع آنها کاهش پیدا می‌کند، و شاره منظم‌تر می‌شود. به همین دلیل است که، مثلاً، D_2O جامد (یخ D_2O) در دمایی بالاتر از یخ H_2O ذوب می‌شود.

۷-۲ توابع توزیع آریشی کاهش یافته

توزیع آریشی $P(r^N)$ ، به توابع تک‌ذره تجزیه‌پذیر نیست، زیرا انرژی پتانسیل، $U(r^N)$ ، همهٔ مختصات را به یکدیگر پیوند می‌دهد. با این همه، هنوز هم می‌توان توابع توزیع را برای تعداد اندکی از ذرات مورد بحث قرار داد؛ به این ترتیب که روی همهٔ مختصات، به استثنای آنها که به ذرات مورد نظر مربوط می‌شوند، انتگرال‌گیری کرد. مثلاً

$$P^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 \cdots \int d\mathbf{r}_N P(r^N)$$

توزیع احتمال مشترک برای یافتن ذرهٔ ۱ در موضع \mathbf{r}_1 و ذرهٔ ۲ در موضع \mathbf{r}_2

این تابع توزیع را تابع توزیع ویژه می‌خوانند. به این دلیل که بالاخص، ذرهٔ ۱ (و نه ذرهٔ دیگر) را در \mathbf{r}_1 ، و به همین ترتیب، ذرهٔ ۲ را در \mathbf{r}_2 الزامی می‌کند. این‌گونه استلزامها برای سیستم‌هایی که از N ذرهٔ غیرقابل تمیز تشکیل یافته‌اند، از لحاظ فیزیکی مناسب نیستند. به علاوه، توزیع کاهش‌یافتهٔ ویژه، باید با رشد N به یک مقدار ماکروسکوپیکی معقول (مثلاً 10^{23})، کوچک و مایل به صفر شود.

۱. هرگاه چگالی یک سیال باشد از $\rho = N/V$ ، تعداد متوسط ذرات در یک حجم Ω میکروسکوپیکی برابر خواهد بود با $\rho\Omega$. (فرض کنید $1 \text{ \AA}^3 = \Omega$ ، در آن صورت $10^{23} \sim \rho\Omega$ در یک مایع و 10^{22} در یک گاز است).

کمیت‌های معنی‌دارتر عبارت‌اند از توابع توزیع کاهش‌یافته عمومی. مثلاً، فرض کنید،

$$\rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \text{تابع توزیع مشترک برای یافتن یک ذره (هر کدام) در موضع } \mathbf{r}_1 \text{ و هر یک ذره دیگر (در یک سیستم } N \text{ ذره‌ای) در موضع } \mathbf{r}_2.$$

توجه کنید که N طریق ممکن برای برداشتن ذره نخست (ذره واقع در \mathbf{r}_1)، و $N - 1$ طریق برای برداشتن دومی وجود دارد. پس،

$$\rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N - 1)P^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

به‌طور کلی

$$\begin{aligned} \rho^{(n/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) &= \text{تابع توزیع مشترک که در یک سیستم } N \text{ ذره‌ای، یک ذره در } \mathbf{r}_1 \text{ و } n-1 \text{ ذره دیگر در } \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n \text{ یافتن خواهد شد} \\ &= [N! / (N - n)!] \int d\mathbf{r}^{N-n} \\ &\quad \times \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] / \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \end{aligned}$$

که در آن $d\mathbf{r}^{N-n}$ عبارت اختصاری $d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{r}_{n+2} \dots d\mathbf{r}_N$ است. برای یک سیال همسانگرد

$$\rho^{(1/N)}(\mathbf{r}_1) = \rho = N/V$$

در یک گاز کامل، ذرات مختلف ناهمبسته‌اند. در نتیجه، توزیع دودره‌ای مشترک برای یک گاز کامل، $P^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ، به صورت $P^{(1/N)}(\mathbf{r}_1)P^{(1/N)}(\mathbf{r}_2)$ به عوامل تجزیه می‌شود. بنابراین، برای یک گاز کامل داریم

$$\rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N - 1)}{V^2} = \rho^2(1 - N^{-1}) \approx \rho^2$$

که در تساوی آخر تفاوت بین N و $N - 1$ نادیده انگاشته می‌شود. [شرایطی پیش می‌آید (و در این کتاب به آنها نمی‌پردازیم) که در آنها تمایز دقیق بین N و $N - 1$ عملاً اهمیت پیدا می‌کند]. با توجه به نتیجه حاصل برای $\rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ در گاز کامل، به‌جا به‌نظر می‌رسد که تابع

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho^2$$

احتمال اینکه یک ذره اختصاصی ۱ در آن حجم برابر است با $10^{-22} \rho \Omega \sim N^{-1} \rho \Omega$.

$$\begin{aligned} h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= [\rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^2] / \rho^2 \\ &= g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \end{aligned}$$

را معرفی کنیم که عبارت است از انحراف کسری تقریب گاز کامل از تابع توزیع دودره‌ای حقیقی. برای یک سیال همسانگرد، این توابع فقط به $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ وابسته‌اند؛ یعنی

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= g(r) \\ h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= h(r) = g(r) - 1 \end{aligned}$$

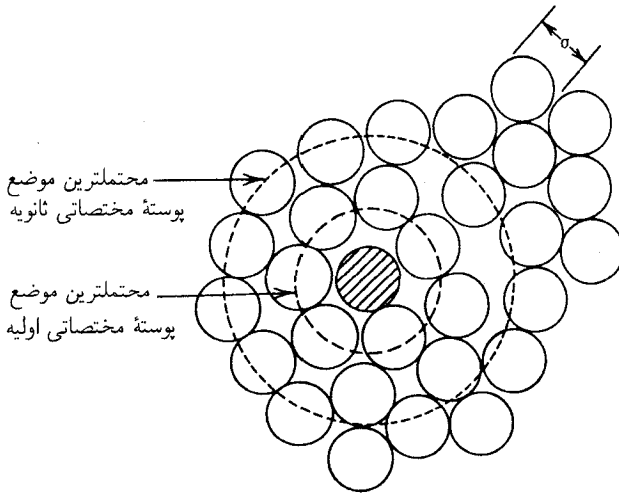
کمیت $g(r)$ تابع توزیع شعاعی نام دارد. به این تابع غالباً تابع همبستگی زوج یا تابع توزیع زوج هم گفته می‌شود. کمیت $h(r)$ نیز تابع همبستگی زوج نام دارد. چنانکه قبلاً هم یادآوری کردیم، $\rho^{(1/N)}(\mathbf{r}_1) = \rho$ برای یک سیستم یکنواخت است. لذا

$$\begin{aligned} \rho^{(2/N)}(\mathbf{0}, \mathbf{r}) / \rho &= \rho g(r) \\ &= \text{چگالی احتمال شرطی، که یک ذره در } \mathbf{r} \text{ یافته خواهد شد،} \\ &\text{با فرض آنکه ذره دیگر در مبدأ باشد.} \end{aligned}$$

استدلالی که در پس این نتیجه‌گیری وجود دارد بر مبنای قضیه‌ای در آمار احتمالی استوار است: هرگاه x و y متغیرهای کاتوره‌ای با توزیع مشترک $P(x, y)$ باشند، آنگاه توزیع احتمال شرطی برای y به‌ازای مقدار خاص x عبارت است از $P(x, y)/p(x)$ ، که در آن $p(x)$ توزیع احتمال برای x است. به همین ترتیب،

$$\rho g(r) = \text{چگالی متوسط ذرات در } \mathbf{r}, \text{ به‌ازای اینکه یک ذره برچسب‌دار در مبدأ باشد} =$$

وقتی اصطلاح "ساختار مایع" به‌کار می‌رود، منظور اشاره به کمیت‌هایی نظیر $g(r)$ است. برخلاف بلور، توزیع تک‌ذره برای سیال، بدیهی است. این کمیت صرفاً یک خاصیت حجمی است، یعنی چگالی تقارن همسانگرد باید بشکند (مثلاً با بیان اینکه ذره در یک موضع خاص معلوم است). همین که تقارن شکسته شود، ساختار میکروسکوپیکی جالب توجه می‌شود. به این ترتیب، در سیال، توجه به آرایشهای نسبی آنها یا مولکولها معطوف می‌شود، تا آرایشهای مطلق آنها. برای آنکه از توابع همبستگی زوج به درکی نائل آئیم، یک مایع اتمی ساده نظیر آرگون را در

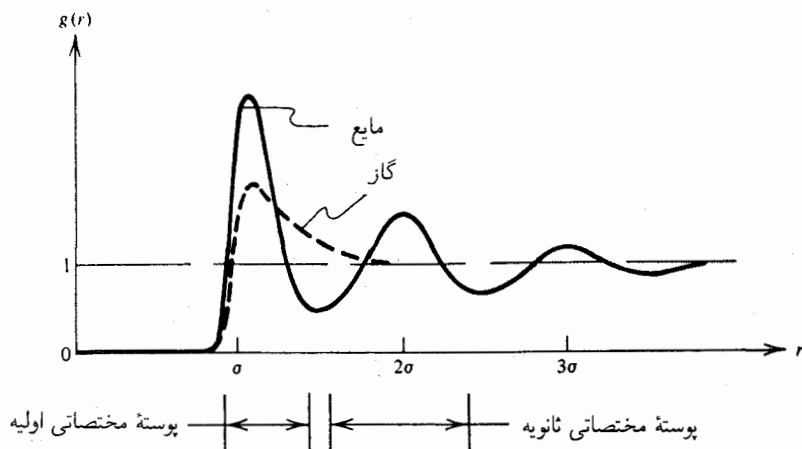


شکل ۷-۱ ساختار مایع ساده.

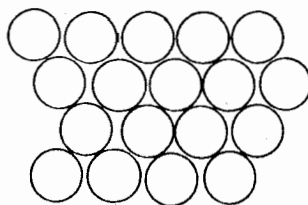
نظر می‌گیریم. یک طرحواره از این مایع (که به خاطر سادگی ترسیم، آن را دوبعدی کشیده‌ایم) در شکل ۷-۱ مشاهده می‌کنید. در این تصویر σ قطر وان دروالسی (در حدود 3.4 \AA برای آرگون) است؛ اتم هاشورخورده، اتمی است که آن را در مبدأ خواهیم گرفت. اتمها، به سبب چگالیهای نوعی مایع، $\rho \sigma^3 \sim 1$ ، در نزدیکی هم ترسیم شده‌اند. چون سیال، چگال است، احتمال قوی وجود دارد که اولین پوسته همسایه در حول $r = \sigma$ یافته شود. نزدیکترین همسایه‌ها که شامل اولین پوستهٔ مختصاتی هستند، به راندن نزدیکترین همسایهٔ بعدی از ناحیهٔ بینابینی، حول $r \approx (3/2)\sigma$ ، گرایش دارند. به این ترتیب، در $g(r)$ در آن ناحیه کوچکتر از واحد خواهد شد، و نتیجهٔ ناهمبسته را در نزدیکی $r = 2\sigma$ به بالای قله خواهد رساند. در واقع هم، در شکل ۷-۲ مشاهده می‌کنید که $g(r)$ برای یک مایع اتمی ساده به چه شکلی است. قلهٔ دوم متناظر است با محتملترین موضع برای نزدیکترین همسایه‌های بعدی (دوم). این همسایه‌ها پوستهٔ مختصاتی ثانویه را شامل می‌شوند. این لایه‌بندی، دانه‌ای بودن (سرشت ناپیوستگی) مایع را آشکار می‌کند. و این خصالت را با شکلی نوسانی برای $g(r)$ نمایان می‌کند، که تا بزرگتر شدن آن از برد همبستگیها (در یک مایع چگال، نوعاً حدود چند قطر مولکولی) ادامه می‌یابد. در فاز گاز رقیق، برد همبستگیها درست در گسترهٔ پتانسیل زوج بین مولکولی است و لایه‌بندی وجود ندارد. [بعدها به $g(r)$ فاز گازی خواهیم پرداخت و ثابت خواهیم کرد که چرا شکلی که ترسیم کرده‌ایم به آن صورت است].

توجه کنید که در هر دو تصویر مایع و نمودار $g(r)$ ، یک چگالی متناهی ذرات، حتی در نواحی نامحتملی چون $r = (3/2)\sigma$ ، وجود دارد. این یکی از جنبه‌هایی است که مایع را از جامد بلورین متمایز می‌کند. بدون آن، امکان پخش به شدت کاهش خواهد یافت.

۱. تعریف تقریبی عبارت است از: فاصلهٔ نزدیکترین تقرب بین دو اتم طی یک برخورد فیزیکی (نه شیمیایی).



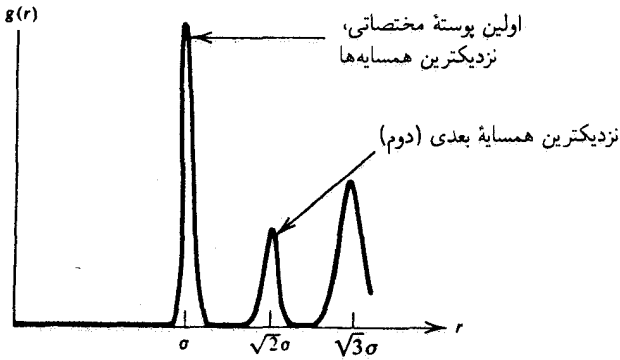
شکل ۷-۲ تابع توزیع شعاعی برای یک مایع ساده.



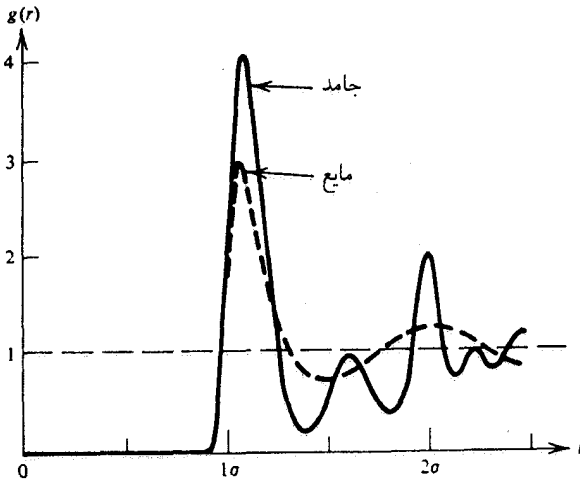
شکل ۷-۳ آرایه بلوری دوبعدی ذرات کروی.

دیدنی طرحواره (شماتیک) از یک جامد را (که باز هم در دو بعد ترسیم شده است) در شکل ۷-۳ مشاهده می‌کنید. یک تابع توزیع شعاعی برای یک جامد سه‌بعدی (fcc یا bcc) در دمای کم در شکل ۷-۴ ترسیم شده است. این تابع، میانگین زاویه‌ای $g(r)$ است. توجه کنید که ترتیب اولین پوسته مختصاتی در یک جامد، به نزدیکترین همسایه‌های بعدی (دوم) در یک فاصله $\sqrt{2}\sigma$ (یا $\sqrt{3}\sigma$ در دوبعدی) از یک اتم نشاندار امکان جایگزینی می‌دهد. این کاهش از 2σ ناشی از این امر است که برای سیستم‌های ساده، چگالی حجمی فاز جامد از چگالی حجمی فاز مایع بیشتر است.

یک مقایسه کمی بین $g(r)$ ‌ها برای آرگون جامد و مایع در نقطه سه‌گانه آن (که متناظر است با، به ترتیب، یک مایع در دمای کم و یک بلور در دمای بالا) را در شکل ۷-۵ مشاهده می‌کنید. ممکن است خواننده بخواهد بداند که آیا چگالی نزدیکترین همسایه‌ها نیز در یک جامد بزرگتر



شکل ۴-۷ تابع توزیع شعاعی برای یک جامد بسیار منظم.



شکل ۵-۷ توابع توزیع شعاعی برای آرگون مایع و جامد در نقطه سه‌گانه ($\sigma = ۳,۴\text{Å}$).

از آن در یک مایع است یا خیر. تعداد همسایه‌ها در یک فاصله r از یک اتم مرکزی عبارت است از

$$n(r) = 4\pi\rho \int_0^r x^2 g(x) dx$$

تمرین ۸-۷ درستی فرمول $n(r)$ را تحقیق کنید.

هرگاه انتگرال گیری روی پوسته های مختصاتی اولیه انجام داده شود، از فرمول به دست می آید

$$n \approx ۱۲ \text{ (پوسته مختصاتی اولیه)}$$

برای هر دو جامد و مایع. (این نتیجه برای سه بعد است. برای دو بعد چقدر می شود؟) به علاوه، معمولاً $g(r)$ در جامدات نسبت به مایعات در فاصله کمتری در قله ها یافت می شود. بدین ترتیب، با استفاده از این معیارها، چگالی نزدیکترین همسایه مایع، کمتر از چگالی نزدیکترین همسایه جامد نیست. تفاوت بین این دو فاز از ترتیب اولین پوسته مختصاتی ناشی می شود. این ترتیب، تقرب نزدیکتر دومین پوسته مختصاتی را باز می کند. همچنین، این ترتیب غلظت های قابل توجه ذرات بین دو پوسته مختصاتی اولیه را ممنوع می کند. این رفتار موجب بانظمی بلند بردی است که در هر جامد حضور دارد (و در مایعات یافت نمی شود)، و همین رفتار از بخش به شدت جلوگیری می کند.

۷-۳ قضیه کار برگشت پذیر

توابع توزیع کاهش یافته به کمک یک قضیه جالب توجه با انرژی آزاد هلمهولتز مربوط می شوند

$$g(r) = e^{-\beta w(r)}$$

که $w(r)$ کار برگشت پذیر برای فرایندی است که در آن دو ذره نشاندار با حرکت از فاصله نامتناهی در داخل سیستم به یک فاصله نسبی r می رسند؛ واضح است که

$$w(r) = w(r; \beta, \rho)$$

نظر به اینکه این فرایند به ازای مقادیر ثابت N, V, T به طور برگشت پذیری صورت پذیرفته است، $w(r)$ تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز برای این فرایند به شمار می آید.

برای اثبات این قضیه، نیروی میانگین حلال بین یک زوج از ذرات را در، مثلاً ذره ۱ و ۲، را در نظر می گیریم. در اینجا، "حلال" به همه ذرات سیستم، مگر آنها که علامت خورده اند، گفته می شود. با میانگین گیری روی همه آرایشها، در حالی که ذرات ۱ و ۲ در r_1 و r_2 ثابت نگه داشته

شده‌اند، می‌بینیم که نیروی میانگین عبارت است از

$$\begin{aligned} - \left\langle \frac{d}{dr_1} U(r^N) \right\rangle_{r_1, r_2, \dots, r_N} &= \frac{- \int dr_2 \cdots dr_N (dU/dr_1) e^{-\beta U}}{\int dr_2 \cdots dr_N e^{-\beta U}} \\ &= + k_B T \left[\frac{d}{dr_1} \int dr_2 \cdots dr_N e^{-\beta U} \right] / \int dr_2 \cdots dr_N e^{-\beta U} \\ &= k_B T \frac{d}{dr_1} \ln \int dr_2 \cdots dr_N e^{-\beta U} = k_B T \frac{d}{dr_1} \ln [N(N-1)] \\ &\quad \times \int dr_2 \cdots dr_N e^{-\beta U} / \int dr^N e^{-\beta U} = k_B T \frac{d}{dr_1} \ln g(r_1, r_2) \end{aligned}$$

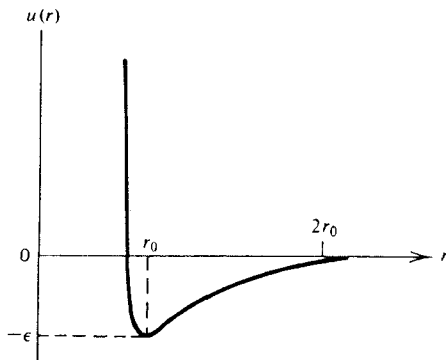
از این نتیجه پی می‌بریم که $-k_B T \ln g(|r_1 - r_2|)$ عبارت است از تابعی که گرادیان آن، نیروی بین ذرات ۱ و ۲ را به صورت میانگین روی توزیع تعادل برای تمامی ذرات دیگر، به دست می‌دهد. با انتگرال‌گیری از نیروی میانگین به کار برگشت پذیر می‌رسیم. به این ترتیب، $w(r) = -k_B T \ln g(r)$ در واقع همان کار برگشت پذیری است که در بالا توصیف کردیم. با عنایت به این نتیجه‌گیری، $w(r)$ را غالباً پتانسیل نیروی میانگین می‌نامند.

۴-۷ خواص ترمودینامیکی $g(r)$

تا اینجا، هنوز برای $U(r^N)$ شکل مشخصی را تعیین نکرده‌ایم. ساده‌ترین امکان عبارت است از

$$U(r^N) = \sum_{i>j=1}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

که در آن، $u(r)$ پتانسیل زوج است و منحنی آن را در شکل ۷-۶ مشاهده می‌کنید؛ در این منحنی، $u(\infty)$ را صفر انرژی گرفته‌ایم. شکل تجزیه پذیر زوج برای $U(r^N)$ ، حتی برای آنها، فقط یک تقریب است. علت این امر آن است که ساختار داخلی اتم متضمن توزیعهای بار افت و خیزکننده (الکترونهاي کوانتایی) است. بیان انرژی پتانسیل به صورت تابعی فقط از مشخصات هسته‌ای، به نحوی از انتگرال‌گیری افت و خیز بارهای بین اتمی ناشی می‌شود. هرگاه ابعاد افت و خیز بزرگ باشد، تابع انرژی حاصل، که بیش از دو ذره را به همدیگر جفت می‌کند، پیچیده خواهد شد. با این همه، در مورد اکثر آنها، افت و خیزهای باری بالنسبه کوچک‌اند، و تجزیه پذیری زوج یک تقریب خوب به شمار می‌آید. یکی از عبارتهای دو پارامتری مورد استفاده رایج برای پتانسیل زوج، $u(r)$ ، عبارت



شکل ۶-۷ یک پتانسیل زوج.

است از پتانسیل لنارد-جونز

$$u(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

تمرین ۹-۷ نشان دهید که کمینه پتانسیل لنارد-جونز در موضع $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ واقع می شود و

$$u(r_0) = -\epsilon$$

برای فواصل جدایی بین ذره‌ای بزرگتر از r_0 ، تابع $u(r)$ ربایشی، و برای فواصل کوچکتر، $u(r)$ رانشی است. برهم‌کنشهای ربایشی ناشی از جفت‌شدگی دوقطبی-دوقطبی افت‌وخیزهای بار در اتمهای جدا از هم است. در اینجا، توجه کنید که این دوقطبی میانگین یک اتم منزوی است که صفر است. افت‌وخیزهای لحظه‌ای می‌توانند تقارن غیرکروی داشته باشند و دوقطبی حاصل در یک اتم می‌تواند با دوقطبی اتم دیگر جفت و به برهم‌کنشهای ربایشی منجر شود. این‌گونه برهم‌کنشها را پتانسیلهای پاشیدگی لندن می‌نامند، و این پتانسیلهای با r^{-6} متناسب‌اند. یک منشأ کاملاً متفاوتی هم برای نیروهای رانشی بین اتمها در فواصل کوچک وجود دارد. به‌ازای مقادیر کوچک r ، ابرهای الکترونی دو اتم باید واپیچیده شوند تا از همپوشی فضایی مربوط به اصل طرد پاولی اجتناب شود. با واپیچش توزیعهای الکترون، انرژی اتمها افزایش می‌یابد و به رانش بین اتمها می‌انجامد.

پتانسیل لنارد-جونز یک شاخه ربایشی دارد که بجانب r^{-6} است. اما شکل جبری خاص ۹-۱۲ اساسی نیست. مهمترین جنبه‌های پتانسیل زوج لنارد-جونز با مقیاسهای طولی سروکار دارد. به‌خصوص آنکه، r_0 به تقریب ۱۰٪ از σ بزرگتر است، و در همین فاصله است که $U(r) = 0$. به‌علاوه، برد $u(r)$ تقریباً $2r_0$ است. این مقیاس‌بندی به تجربه برای اکثر اتمهای گاز بی‌اثر صادق است و با وسعت دامنه کمتری، برخی مولکولهای ساده نظیر N_2 و O_2 را هم دربر می‌گیرد.

با تقریب تجزیه‌پذیر زوجی، می‌توان انرژی داخلی را به صورت زیر محاسبه کرد

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle K(p^N) \rangle + \langle U(r^N) \rangle \\ &= N \langle p^2 / 2m \rangle + \left\langle \sum_{i>j=1}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle\end{aligned}$$

جمله اول سمت راست عبارت است از $(3/2)Nk_B T$. جمله دوم، مجموعی از $N(N-1)/2$ (تعداد زوجهای مجزا) سهم هم‌ارز است. مقدار هر سهم $\langle u(r_{12}) \rangle$ است که در آن $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. بدین قرار

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_{i>j=1}^N u(r_{ij}) \right\rangle &= \frac{1}{V} N(N-1) \langle u(r_{12}) \rangle \\ &= \frac{1}{V} \frac{N(N-1) \int d\mathbf{r}^N u(r_{12}) \exp[-\beta U(r^N)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(r^N)]} \\ &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 u(r_{12}) N(N-1) \\ &\quad \times \int d\mathbf{r}^{N-2} e^{-\beta U(r^N)} / \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U} \\ &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u(r_{12})\end{aligned}$$

در مورد سیستم یکنواخت داریم: $\rho^{(2/N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g(r_{12})$. بدینسان، به جاست که متغیرهای انتگرال‌گیری را از $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ به $(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_1)$ تبدیل کنیم. با انتگرال‌گیری از \mathbf{r}_1 می‌توان به سهولت حجم V را به دست آورد. بنابراین،

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_{i>j=1}^N u(r_{ij}) \right\rangle &= (V \rho^2 / 2) \int d\mathbf{r} g(r) u(r) \\ &= \frac{1}{V} N \int d\mathbf{r} \rho g(r) u(r)\end{aligned}$$

این نتیجه را می‌توان بر پایهٔ زمینه‌های فیزیکی درک کرد، برای هر ذره، تعداد $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ همسایه در یک پوسته به شعاع r و به ضخامت dr وجود دارد و انرژی برهم‌کنش بین ذرات مرکزی و این همسایه‌ها، $u(r)$ است. ضرب $1/2$ یک عدد تقارن است که شمارش دوباره را تصحیح می‌کند

با ترکیب این نتایج، می‌رسیم به

$$\langle E \rangle / N = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} \rho \int dr g(r) u(r)$$

تمرین ۷-۱۰ انرژی داخلی را برحسب توابع توزیع کاهش یافته بیان کنید، هرگاه

$$U(r^N) = \sum_{i>j=1} u(r_{ij}) + \sum_{i>j>l=1} u^{(2)}(r_i - r_j, r_j - r_l)$$

■

تمرین ۷-۱۱* نشان دهید که هرگاه $U(r^N)$ تجزیه پذیر زوجی باشد، فشار از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\beta p / \rho = 1 - (\beta p / \rho) \int dr g(r) r du(r) / dr$$

این فرمول را معادله حالت قضیه ویريال می‌نامند. [راهنمایی: درپارش آرایش، به ازای $1 \leq i \leq N$ ، مختصات را به $\mathbf{x}_i = V^{-1/2} \mathbf{r}_i$ تغییر دهید، به طوری که: $d\mathbf{x}_i = V^{-1/2} d\mathbf{r}_i$ ، و حدود انتگرال‌گیری دیگر به حجم وابسته نباشند].

برای اینکه به چگونگی عملکرد فرمولهای خواص ترمودینامیکی پی ببریم، باید نظریه‌ای را برای $g(r)$ ارائه دهیم. یکی از روشهای برآورده کردن $g(r)$ توجه به پتانسیل نیروی میانگین، $w(r)$ است $w(r)$ را می‌توان به دو جزء جداگانه تفکیک کرد

$$w(r) = u(r) + \Delta w(r)$$

پتانسیل زوج، $u(r)$ ، کار برگشت پذیر برای حرکت ذرات در خلأ را توصیف می‌کند. از این رو، $\Delta w(r)$ سهم ناشی از ذرات پیرامونی سیستم به $w(r)$ است. یعنی، عبارت است از تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز حلال بر اثر حرکت ذرات ۱ و ۲ از ∞ تا r $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r$. واضح است که در حد چگالی کم

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \Delta w(r) = 0$$

در نتیجه

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} [1 + O(\rho)]$$

برای چگالیهای بیشتر، باید با انحرافهای $\Delta w(r)$ از صفر دست و پنجه نرم کرد. در موفقترین رهیافتهای $\Delta w(r)$ را برحسب $\rho g(r)$ و $u(r)$ برآورد می‌کنند. از این رهیافتهای، معادلات انتگرالی برای $g(r)$ به دست می‌آید که اساساً نظریه‌های میدان میانگین هستند. در این کتاب، در خصوص این بررسیهای بسیار پیشرفته بحثی به میان نمی‌آوریم. در عوض، حد چگالی پایین را بررسی خواهیم کرد.

از روی معادله انرژی داریم

$$\begin{aligned} \Delta E/N &= (\rho/2) \int dr g(r) u(r) \\ &= (\rho/2) \int dr e^{-\beta u(r)} u(r) [1 + O(\rho)] \end{aligned}$$

که در آن، از نتیجه چگالی پایین برای $g(r)$ بهره برده‌ایم، و ΔE به صورت کامل $E - E$ تعیین شده است. توجه کنید که

$$\Delta E/N = \partial(\beta \Delta A/N) / \partial \beta$$

که در آن ΔA انرژی آزاد هلمهولتز اضافی (نسبت به گاز کامل) است، یعنی، داریم

$$-\beta \Delta A = \ln(Q/Q_{\text{کامل}})$$

به این ترتیب، با انتگرال‌گیری از عبارت مولکولی نسبت به β می‌رسیم به

$$-\beta \Delta A/N = (\rho/2) \int dr f(r) + O(\rho^2)$$

که در آن

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$$

از این عبارت مربوط به انرژی آزاد می‌توان فشار p را از طریق زیر به دست آورد

$$\rho^2 \frac{\partial(\beta \Delta A/N)}{\partial \rho} = \beta p - \rho$$

دیفرانسیل می‌گیریم

$$\beta p = \rho + \rho^2 B_2(T) + O(\rho^3)$$

که در آن، عبارت

$$B_2(T) = -\frac{1}{V} \int dr f(r)$$

ضریب ویریال دوم نام دارد.

تمرین ۷-۱۲ $g(r) \approx \exp[-\beta u(r)]$ را در قضیه ویریال جایگذاری کنید و نشان دهید که همان معادله ضریب ویریال دوم به دست می‌آید. [راهنمایی: باید انتگرال جزء به جزء بگیرید]. ■

تمرین ۷-۱۳ ضریب ویریال دوم را برای یک سیستم کره سخت به صورت

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$

ویک سیستم چاه مربعی به صورت

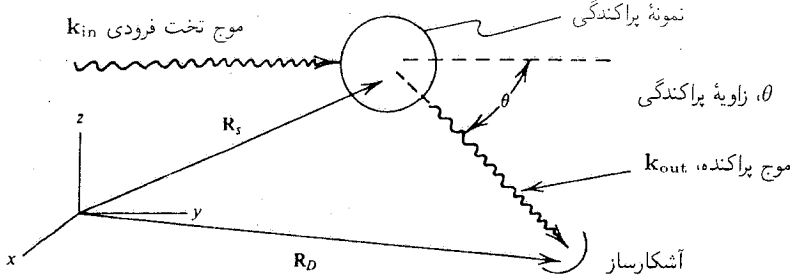
$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma < r < \sigma' \\ 0, & r > \sigma' \end{cases}$$

■ محاسبه کنید. دمای بویل، T_B [دمایی که در آن $B_2(T)$ صفر است] را برآورد کنید.

■ تمرین ۷-۱۴ منحنی تغییرات $B_2(T)$ را برای پتانسیل لnard-جونز ترسیم کنید.

۵-۷ اندازه‌گیری $g(r)$ از طریق پراش

اکنون می‌خواهیم چگونگی اندازه‌گیری توابع همبستگی زوجی را بررسی کنیم. این اندازه‌گیری مستلزم فواصلی از مرتبه بزرگی آنگستروم و یا کوچکتر خواهد بود. بنابراین، هرگاه به تابش توسل



شکل ۷-۷ پراکندگی پرتو x.

پیدا کنیم، طول موجش باید کوچکتر از 1 \AA باشد چنین طول موجهایی از پرتوهای x و یا نوترون‌ها به دست می‌آید. نظریهٔ مقدماتی پراکندگی پرتو x مشابه نظریهٔ مقدماتی پراکندگی نوترون‌هاست. در اینجا به پرتوهای x نظر می‌کنیم.

طرحوارهٔ یک آزمایش پراکندگی پرتو x را در شکل ۷-۷ مشاهده می‌کنید. موج پراکنده در آشکارساز، ناشی از پراکندگی از یک اتم در \mathbf{R}_s ، عبارت است از

$$\left[\text{ضریب پراکندگی اتمی} \right] |\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_s|^{-1} \exp\{i[\mathbf{k}_{\text{ورودی}} \cdot \mathbf{R}_s + \mathbf{k}_{\text{خروجی}} \cdot (\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_s)]\}$$

(این کروی نخستین تقریب بورن است). اگر آشکارساز از مرکز پراکندگی دور باشد

$$|\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_s| \approx |\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_c|$$

که \mathbf{R}_c مرکز سلول پراکندگی است. در این صورت، موج پراکنده در آشکارساز عبارت است از

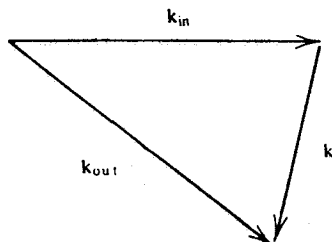
$$f(k) |\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_c|^{-1} e^{i\mathbf{k}_{\text{خروجی}} \cdot \mathbf{R}_D} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

که در آن

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{خروجی}} - \mathbf{k}_{\text{ورودی}}$$

انتقال تکانه (در محدودهٔ یک ضریب \hbar) برای پرتو x پراکنده و $f(k)$ ضریب پراکندگی اتمی است. (چرا این ضریب به k بستگی دارد؟). حال، نمودار برداری در شکل ۸-۷ را بررسی می‌کنیم. چون فوتونها تقریباً به طور کشسان پراکنده می‌شوند، پس: $|\mathbf{k}_{\text{خروجی}}| \approx |\mathbf{k}_{\text{ورودی}}|$. در نتیجه

$$k = |\mathbf{k}| = (4\pi/\lambda_{\text{ورودی}}) \sin(\theta/2)$$



شکل ۷-۸ جمع برداری.

تمرین ۱۵-۷ این فرمول را برای پراکندگی کشسان به دست آورید.

چون هر اتم در سیستم پراکنده می‌شود، یک برهم‌نهی در آشکارساز ایجاد خواهد شد

$$(\text{موج پراکنده کل}) = f(k) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_D}}{|\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_D|} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$$

که در آن \mathbf{r}_j موضع زامین اتم است. مجذور بزرگی موج کل، شدت آن را تعیین می‌کند، و شدت مشاهده شده عبارت است از میانگین مجموع آن مجذور

$$I(\theta) = \text{شدت مشاهده شده در آشکارساز} \\ = [|f(k)|^2 / |R_c - R_D|^2] NS(k)$$

که در آن

$$S(k) = N^{-1} \left\langle \sum_{l,j=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j)] \right\rangle$$

کمیت $S(k)$ را ضریب ساختار می‌گویند. این ضریب به سادگی به تبدیل فوریّه $g(r)$ مربوط می‌شود.

برای پی بردن به علت این امر، مجموع‌یابی روی ذرات در $S(k)$ را به دو جزء خودی، $l = j$

و متمایز، $z \neq l$ بسط می‌دهیم. N قطبی و $N(N-1)$ بعدی را خواهیم داشت. بنابراین،

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + N^{-1}N(N-1)\langle e^{ik \cdot (r_1 - r_2)} \rangle \\ &= 1 + N^{-1} \frac{N(N-1) \int dr^N e^{ik \cdot (r_1 - r_2)} e^{-\beta U}}{\int dr^N e^{-\beta U}} \\ &= 1 + N^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{ik \cdot (r_1 - r_2)} \\ &\quad \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho^2 g(r_{12}) \\ &= 1 + \rho \int d\mathbf{r} g(r) e^{ik \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

در نتیجه، ضریب ساختار اندازه‌گیری شده، تبدیل فوریه $g(r)$ را تعیین می‌کند. چون تبدیلهای فوریه یکتا هستند، با معکوس کردن $S(k)$ می‌توان $g(r)$ را تعیین کرد.

تمرین ۷-۱۶ درستی جزئیات جبری این محاسبه را تحقیق کنید، و با ادامه عملیات تبدیلی نشان دهید

$$\blacksquare \quad S(k) = 1 + (4\pi\rho/k) \int_0^\infty dr \sin(kr) r g(r)$$

۷-۶ حلالپوشی و تعادل شیمیایی در مایعات

یکی از مهمترین جنبه‌های شناخت حالت مایع در عرصه‌های بیوفیزیک و شیمی، نقش محیطهای مایع در تأثیر بر تعادلهای صورتبندی و شیمیایی مواد محلول در حلالهاست. مبحث حلالپوشی همین است، و در اینجا نیز توابع توزیع کاهش‌یافته، با مشاهده‌های تجربی حلالپوشی رابطه تنگاتنگی دارند.

برای توصیف این رابطه، با به‌دست آوردن یک فرمول برای پتانسیل شیمیایی، یک نوع ماده محلول بی‌ساختار ساده در یک سیال در غلظتهای پایین، بررسی خود را آغاز می‌کنیم. تابع پارش کل عبارت است از

$$\begin{aligned} Q &= Q_S^{(کامل)} Q_A^{(کامل)} V^{-(N_A+N_S)} \int dr^{N_A} \int dr^{N_S} \\ &\quad \times \exp[-\beta U_S(r^{N_S}) - \beta U_{AS}(r^{N_S}, r^{N_A})] \end{aligned}$$

که در آن $Q_A^{(کامل)}$ و $Q_S^{(کامل)}$ تابع پارش گاز کامل برای آینده محلول حلال است (که به تعداد مولکولهای حل شده و حلال، به ترتیب N_A و N_S ، حجم، و دمای T بستگی دارد)، انرژی پتانسیل، U_S ، انرژی پتانسیل حلال خالص است (که تابعی است از آرایشهای حلال، r^{N_S})، و U_{AS} سهم انرژی پتانسیل ناشی از جفت‌شدگی بین نوع حلال و نوع حل شده را منظور می‌کند. در این معادله تابع پارش، سهمی برای انرژی پتانسیل متعلق به برهم‌کنش بین انواع مختلف ماده حل شده، در نظر نگرفته‌ایم. این برهم‌کنشها در سهمهای کاملاً پایین ماده حل شده، قابل چشمپوشی‌اند، زیرا در آن‌صورت برهم‌کنشهای بین مواد حل‌شده مختلف، فقط در کسر ناچیزی از فضای پیکربندی روی می‌دهند. با وجود این، جمله U_{AS} را نمی‌توان نادیده گرفت، زیرا همواره مواد حل شده را عملاً انواع حلال فرا گرفته‌اند و با آن در برهم‌کنش‌اند.

برای تحلیل اثر جمله U_{AS} ، ترفندی را به‌کار می‌گیریم که به آن روش پارامتر جفت‌شدگی می‌گویند. در حالت خاص، می‌توان نوشت

$$Q_\lambda = Q_S^{(کامل)} Q_A^{(کامل)} V^{-(N_A+N_S)} \int dr^{N_A} \int dr^{N_S} \times \exp[-\beta U_S(r^{N_S}) - \beta \lambda U_{AS}(r^{N_S}, r^{N_A})]$$

که در آن $0 \leq \lambda \leq 1$ پارامتر جفت‌شدگی است. وقتی که $\lambda = 0$ ، حلال و حل شده مستقل از یکدیگر رفتار می‌کنند، و به‌ازای $\lambda = 1$ ، Q_λ تابع کامل پارش است. اکنون تغییرات دیفرانسیلی $\ln Q_\lambda$ را به‌ازای تغییرات λ بررسی می‌کنیم. با یک ضریب $-\beta$ ، $\ln Q_\lambda$ انرژی آزاد هلمهولتز برای یک سیستم با انرژی پتانسیل کل، عبارت است از $U_S + \lambda U_{AS}$. به این دلیل، با مطالعه تغییرات $\ln Q_\lambda$ نسبت به تغییرات λ ، کار برگشت‌پذیر برای تغییر دادن جفت‌شدگی حلال-حل شده را مطالعه می‌کنیم. با توجه به فرمول قبلی، داریم

$$\frac{d \ln Q_\lambda}{d \lambda} = \frac{\int dr^{N_A} \int dr^{N_S} (-\beta U_{AS}) \exp(-\beta U_S - \beta \lambda U_{AS})}{\int dr^{N_A} \int dr^{N_S} \exp(-\beta U_S - \beta \lambda U_{AS})}$$

که در آن، برای سهولت در نمادگذاری، از متغیرهای مستقل توابع انرژی پتانسیل اجتناب کرده‌ایم. در ادامه تحلیل، لازم است که درباره $U_{AS}(r^{N_S}, r^{N_A})$ توضیح بیشتری بدهیم. یک عبارت تجزیه‌پذیر زوجی به‌صورت زیر را فرض می‌کنیم

$$U_{AS}(r^{N_S}, r^{N_A}) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_S} u_{AS}(|\mathbf{r}_{iA} - \mathbf{r}_{jS}|)$$

که در آن r_{iA} موضع i امین حل شده، و r_{jS} موضع j امین حلال است. با قراردادن این عبارت در فرمول $d \ln Q_{\lambda} / d \lambda$ و تکرار عملیاتی که در بخشهای پیشین کردیم، می‌رسیم به

$$-k_B T d \ln Q_{\lambda} / d \lambda = N_A \int dr u_{AS}(r) \rho_{SGAS}(r; \lambda)$$

که $\rho_S = N_S / V$ و $g_{AS}(r; \lambda)$ تابع توزیع شعاعی برای یک زوج حلال-حل شده، در صورتی است که انرژی پتانسیل کل برای تمامی سیستم عبارت باشد از $U_S + \lambda U_{AS}$.

تمرین ۷-۱۷ درستی نتیجه‌گیری بالا را تحقیق کنید. ■

اکنون به نحو منظمی می‌توانیم از مشتق انتگرال بگیریم و انرژی آزاد را به صورت زیر به دست آوریم

$$A(N_S, N_A, V, T) = A_{\text{کامل}}(N_S, N_A, V, T) + \Delta A_S(N_S, V, T) + N_A \int_0^1 d\lambda \int dr u_{AS}(r) \rho_{SGAS}(r, \lambda)$$

که $A_{\text{کامل}}$ انرژی آزاد هلمهولتز گاز کامل حلال-حل شده، و ΔA_S اضافه انرژی آزاد هلمهولتز (ورای گاز کامل) برای حلال خالص است. معادلهٔ اخیر با توجه به $\ln Q_0 = -\beta(A_{\text{کامل}} + \Delta A_S)$ حاصل می‌شود. سرانجام، برای تکمیل این تحلیل، از A نسبت به N_A دیفرانسیل می‌گیریم تا پتانسیل شیمیایی را در شرایط دقیق بودن نامحدود به دست آوریم

$$\mu_A = \mu_A^{(\text{کامل})} + \Delta \mu_A$$

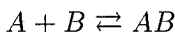
که

$$\Delta \mu_A = \int_0^1 d\lambda \int dr \rho_{SGAS}(r; \lambda) u_{AS}(r)$$

و $\mu_A^{(\text{کامل})}$ پتانسیل شیمیایی برای نوع A در یک گاز کامل است. در تمرین ۷-۳۲، همین نتیجه را برای $\Delta \mu_A$ ، اما تا حدی متفاوت، به دست خواهید آورد و خواهید دید که $\Delta \mu_A$ به طور تجربی، با تعیین مقادیر ثابت قانون هنری برای یک محلول کامل، اندازه‌گیری می‌شود.

اکنون توجه خود را به وضعیتی معطوف می‌کنیم که در آن دو حل شده در یک محلول، با یکدیگر مواجه می‌شوند. تحلیل آماری این مواجهه، ما را به نظریهٔ تعادل‌های شیمیایی و آرایشی در محلولها هدایت خواهد کرد. این تحلیل را می‌توان به صورتی بسیار کلی انجام داد؛ به دانشجویان

توصیه می‌شود که در تعمیم به موارد خاص آن تلاش کنند. اما، در اینجا به خاطر رعایت سادگی، بحث خود را به تعادل شیمیایی به صورت زیر محدود می‌کنیم:



که می‌تواند در فاز گازی یا در حلال مایع روی دهد. یک نمونه از این بحث می‌تواند دی‌مر شدن (دوپارش) NO_2 برای تشکیل N_2O_4 در محیط گازی یا در CCl_4 مایع باشد.

برای کاربرد قواعد مکانیک آماری کلاسیکی در این فرایند، باید تعریفی، ترجیحاً یک تعریف آرایشی، برای مواقعی که یک گونه AB تشکیل می‌شود، ارائه دهیم. بدین منظور، توجه خود را به فاصله r بین مراکز A و B معطوف خواهیم کرد و می‌گوییم که یک دی‌مر AB هنگامی تشکیل می‌شود که $r < R$ ، و در آن R طولی است که ما باید آن را مشخص کنیم. هرگاه R را مساوی برد انرژی پیوند کووالانسی، $u_{AB}(r)$ بگیریم که تشکیل دی‌مر را تسهیل می‌کند، می‌توان نوشت

$$H_{AB}(r) = \begin{cases} 1, & r < R \\ 0, & r \geq R \end{cases}$$

در این صورت، کسر توابع پارش بین مولکولی کلاسیکی برای دی‌مر AB و تک‌پاره‌های درون فاز گازی (با نادیده گرفتن هر گونه ملاحظه ساختار داخلی نوع A و نوع B) عبارت است از

$$q_{AB}^{(\text{کامل})} / q_A^{(\text{کامل})} q_B^{(\text{کامل})} = (\lambda / \sigma_{AB}) \int d\mathbf{r} H_{AB}(r) e^{-\beta u_{AB}(r)}$$

که در آن σ_{AB} تعداد تقارن برای دی‌مر (۱ هرگاه $A \neq B$ و ۲ هرگاه $A = B$) است، و شاخصهای 'کامل' نشان می‌دهند که آن عبارت درخور گاز کامل رقیقی است که در آن برهم‌کنشهای بین مولکولی، ناچیزند. بر این مبنا، ثابت تعادل

$$K = \rho_{AB} / \rho_A \rho_B$$

در فاز گازی، به این صورت درمی‌آید:

$$K^{(\text{کامل})} = (\lambda / \sigma_{AB}) \int d\mathbf{r} H_{AB}(r) e^{-\beta u_{AB}(r)}$$

در یک فاز چگالیده، حلال مایع در انرژی تیک آزاد فرایند تجمع، نقشی ایفا می‌کند. انجام دی‌مرسازی را با حرکت برگشت‌پذیر زوج A و B در داخل حلال در نظر بگیرید، که با جداسازی

زوج به یک فاصله ماکروسکوپیکی، و نهایتاً احراز یک فاصله دوجانبه r ، آغاز می‌شود. به استثنای شرط الزامی دوام تعادل حلال، هیچ محدودیتی در غلظت نوع حل شده در حلال وجود ندارد. نظر به اینکه فرایند به طور برگشت پذیر انجام می‌پذیرد، سهم حلال در تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز عبارت است از $\Delta w_{AB}(r)$ ، که جزء غیرمستقیم پتانسیل نیروی میانگین است. به این ترتیب، انرژی آزاد کل عبارت است از $u_{AB}(r) + \Delta w_{AB}(r)$ بدینسان، در هر مایع داریم

$$K = (\lambda/\sigma_{AB}) \int dr H_{AB}(r) \exp[-\beta u_{AB}(r) - \beta \Delta w_{AB}(r)] \\ = K^{(کامل)} \int dr s_{AB}^{(کامل)}(r) y_{AB}(r)$$

که در آن

$$s_{AB}^{(کامل)}(r) \propto H_{AB}(r) e^{-\beta u_{AB}(r)}$$

تابع توزیع بین مولکولی برای دی مر AB در فاز گازی است، و

$$y_{AB}(r) = e^{-\beta \Delta w_{AB}(r)}$$

تابع توزیع کاواک نام دارد. علت این نامگذاری آن است که $y_{AB}(r)$ تابع توزیع شعاعی برای یک زوج ذرات A و B فرضی است که مستقیماً با یکدیگر برهم‌کنش ندارند، و در وقت نامحدودی در حلال، حل شده‌اند. بنابراین، ذرات فرضی، همچون کاواکهایی در سیال به‌شمار می‌روند.

تمرین ۷-۱۸ نشان دهید که در مایع، توزیع بین مولکولی به‌این صورت است

$$\blacksquare \quad s_{AB}(r) = s_{AB}^{(کامل)}(r) y_{AB}(r) \Big/ \int dr s_{AB}^{(کامل)}(r) y_{AB}(r)$$

تمرین ۷-۱۹ اگر $\Delta \mu_i$ پتانسیل شیمیایی اضافه (ورای آنچه در فاز گازی وجود دارد) برای نوع i در یک حلال مایع باشد، نشان دهید که

$$\blacksquare \quad \Delta \mu_{AB} = \Delta \mu_A + \Delta \mu_B - k_B T \ln \int dr s_{AB}^{(کامل)}(r) y_{AB}(r)$$

تمرین ۷-۲۰ از انحلال پذیری زنجیره‌های آلکانی اشباع شده در آب مایع، پی می‌بریم با تقریب عالی، $\Delta \mu$ برای ایزومر بهنجار $C_n H_{2n+2}$ در آب، به n بستگی خطی دارد. این نظر را توضیح

دهید. [راهنمایی: پتانسیل شیمیایی اضافی را برحسب کار بازگشت پذیری که برای ایجاد آرایشهای معینی از "ذرات حفره‌ای" در سیال لازم است، در نظر بگیرید؛ همچنین توجه کنید که خطی بودن با n یک تقریب خوب، اما نه یک جواب کامل است.]. به ازای $n > 10$ ، اندازه‌گیری $\Delta\mu$ به سبب از بین رفتن حلالیت آلکانها در آب، دشوار می‌شود. با این همه، اگر بتوان $\Delta\mu$ ها را اندازه‌گیری کرد، فکر می‌کنید که آیا به ازای مقادیر بزرگ n ، همبستگی خطی همچنان صادق است؟ توضیح دهید.

۷-۷ مایعات مولکولی

وقتی آزمایشهای پراکندگی را روی سیالهای مولکولی (در مقابل سیالهای اتمی) انجام دهند، برهم‌نهی پراکندگی از همه فواصل جدایی زوجی هم درون مولکولی و هم بین مولکولی حاصل می‌شود. بدینسان، در مورد شماره‌ای که در آن ρ تعداد مولکولها در واحد حجم است، آزمایش ثابت می‌کند که

$$\rho g_{\alpha\gamma}(r) = \text{اتم } \gamma \text{ در موضع } \mathbf{r}; \text{ با علم به اینکه یک اتم } \alpha \text{ در یک مولکول دیگر در مبدأ قرار دارد.}$$

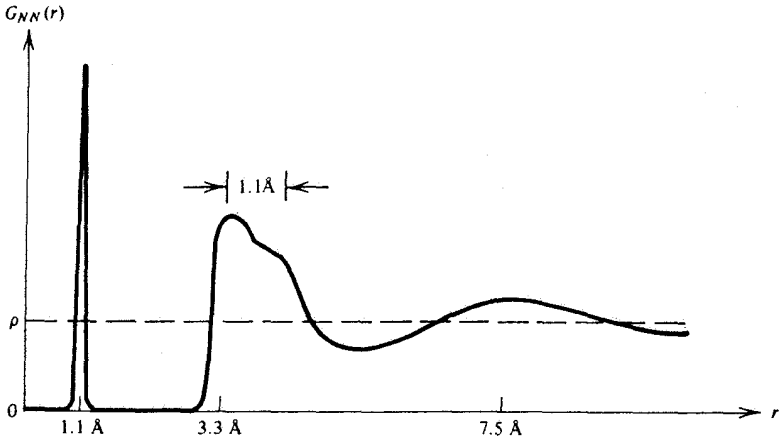
و

$$s_{\alpha\gamma}(r) = \text{توزیع این احتمال که اتم } \gamma \text{ در موضع } \mathbf{r} \text{ است؛ با علم به اینکه یک اتم } \alpha \text{ دیگر در همان مولکول در مبدأ قرار دارد.}$$

آزمایشهای پراش یک ترکیب خطی (در فضای تبدیل فوریه) تعیین می‌کنند

$$G_{\alpha\gamma}(r) = s_{\alpha\gamma}(r) + \rho g_{\alpha\gamma}(r)$$

در مورد نیتروژن مایع، توزیع زوجی را در شکل ۷-۹ مشاهده می‌کنید. قله تیز در 1.1 \AA ، ناشی از ساختار داخلی مولکول است، به خصوص اینکه، طول پیوندی $N-N$ برای یک مولکول N_2 عبارت است از 1.1 \AA . L شکلهای باقیمانده را به صورت زیر توجیه می‌کنیم: چون مایعات چگال‌اند، تماس مولکولها با همسایه‌هایشان محتملتر است. بنابراین، قله اصلی در 3.3 \AA حاکی از آن است که قطر وان دروالسی یک اتم نیتروژن تقریباً عبارت باشد از 3.3 \AA . σ چون پیوند هر اتم با اتم دیگر از طریق پیوند شیمیایی برقرار شده است، و چون هر اتم با اتمهای مولکولهای همسایه در تماس است، این احتمال وجود دارد که یک اتم نشاندار نیز در $L + \sigma$ دارای اتمهای همسایه



شکل ۹-۷ تابع توزیع زوجی برای نیتروژن مایع.

خواهد بود. به همین علت است که یک قله فرعی در $G_{NN}(r)$ در فاصله $(1.1 + 3.3) \text{ \AA}$ یافت می شود.

انتگرال گیری روی اولین پوسته مختصاتی مقدار عددی را به دست می دهد^۱.

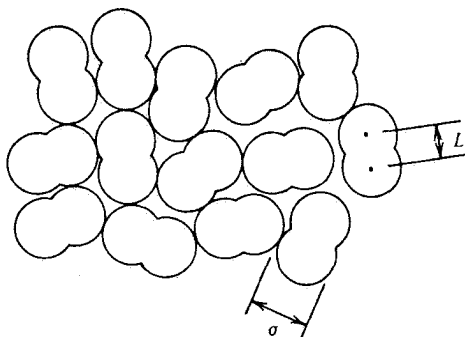
$$n = 4\pi \int_{r_A}^{5.6 \text{ \AA}} G_{NN}(r) r^2 dr$$

$$\approx 12$$

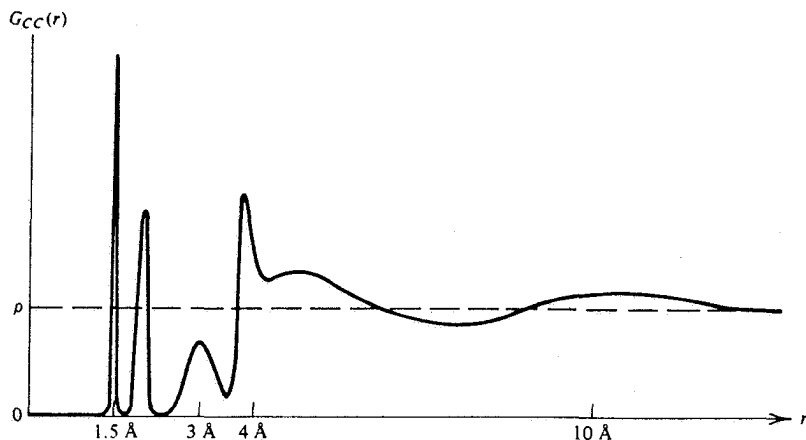
به این ترتیب، هر مولکول N_2 در نخستین پوسته مختصاتی تقریباً دارای ۱۲ همسایه است. یعنی، ساختار آن پوسته، پس از میانگین گیری روی هر یک از ذرات، چیزی مانند ساختار یک سیال اتمی ساده است. در واقع هم، موضع پوسته مختصاتی دوم، $(\sigma + L/2) \approx 2.75 \text{ \AA}$ ، با این معنا سازگار است. اما، توجه داشته باشید که نوسانهای $G_{NN}(r)$ در فاصله کمتری از نوسانهای یک مایع متشکل از ذرات کروی مستهلک می شوند. علت این امر ناشی از حضور دو مقیاس طولی، σ و L ، به جای فقط قطر وان دروالسی σ است. طول دوم تنوع بزرگتری از امکانات در ساختار بین مولکولی موضعی فراهم می آورد، و این تنوع حالتی کاتوره ای پدید می آورد که همبستگیهای زوجی را می زداید.

یک تصویر طرحوار از ناحیه ای از مایع را که هم اکنون توصیف کردیم، در شکل ۷-۱۰ مشاهده می کنید.

۱. نظر به اینکه هر مولکول N_2 ، دو اتم دارد، چگالی کل اتمهای N ، پیرامون یک اتم مرکزی عبارت است از $2\rho G_{NN}(r)$. از این رو، تعداد کل اتمها در اولین پوسته مختصاتی تقریباً ۲۴ است.



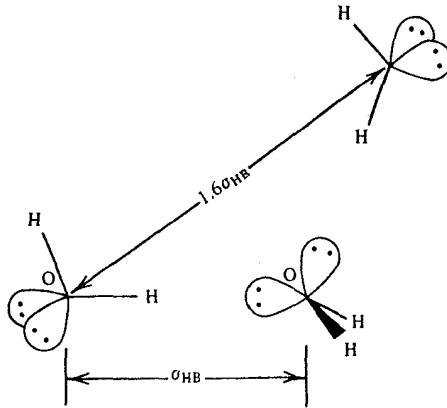
شکل ۷-۱۰ ساختار مایع با مولکولهای دو اتمی.



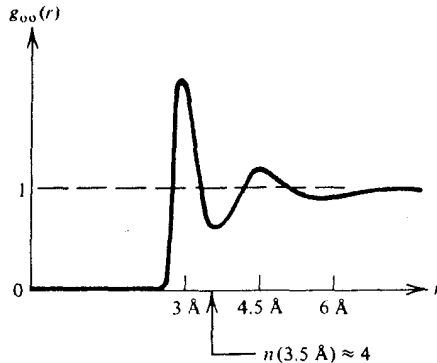
شکل ۷-۱۱ تابع توزیع زوجی برای بوتان- n مایع.

تمرین ۷-۲۱ نمایش تابع تغییرات توزیع زوج کربن-کربن برای بوتان- n , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ را در شکل ۷-۱۱ مشاهده می‌کنید. جنبه‌های کیفی را که در این منحنی ملاحظه می‌کنید، توضیح دهید. (باید توجه کنید که بوتان- n دارای سه حالت صورتبندی پایدار: ترا، کج +، و کج -) است.

نیترژن و بوتان مایع از جمله مایعات ناوابسته‌اند. یعنی، ساختار بین مولکولی آنها را می‌توان به کمک بسته‌بندی فهمید. در این سیستمها، برهم‌کنشهای بین مولکولی خاصی وجود ندارد. شاید مهمترین نمونه مایع وابسته آب باشد. در آب، پیوند هیدروژنی خطی، به تولید یک ترکیب چهاروجهی موضعی گرایش دارد، که نسبت به آنچه با فقط منظور کردن اندازه و شکل مولکولها می‌توانست پیش‌بینی شود، متمایز است. قدرت یک پیوند هیدروژنی خطی در دمای اتاق تقریباً



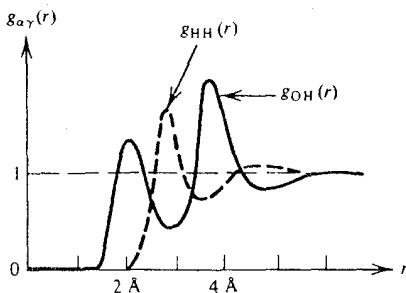
شکل ۷-۱۲ سه مولکول آب و دو پیوند هیدروژنی.



شکل ۷-۱۳ تابع توزیع شعاعی اکسیژن-اکسیژن برای آب مایع.

$k_B T$ است. باید این مقدار را با اندازه نوعی برهم‌کنشهای ریاضی در مایعات ناوابسته، λ تا $2k_B T$ در نقطه سه‌گانه، مقایسه کرد.

یک تصویر ذهنی از سه مولکول آب با دو پیوند هیدروژنی بیرونی و با یکی در میان آنها را، در شکل ۷-۱۲ مشاهده می‌کنید. یک پیوند هیدروژنی خطی هنگامی تشکیل می‌شود که یک پروتون به یکی از لپها (یا "اربییتال‌ها") ای الکترون متعلق به زوج تنها برهم می‌افتد. یا به آن نزدیک می‌شود. با سه مولکول نشان داده شده، روشن است که چرا پیوند هیدروژنی، ترتیب چهاروجهی را ترجیح می‌دهد. البته، این ترتیب در فواصل بزرگ، فقط در فاز یخ پایدار می‌ماند. در مایع، حتی در اولین پوسته مختصاتی، برای آنکه ترتیب چهاروجهی در فاصله یک یا دو قطر مولکولی سریعاً از بین برود، کاتوره‌ای بودن کافی وجود دارد. در واقع، تابع توزیع زوجی اکسیژن-اکسیژن برای آب در دمای اتاق، در شکل ۷-۱۳ مشاهده می‌شود. قله اول در تقریباً پیوند هیدروژنی $\sigma \approx 2.8 \text{ \AA}$ ، فاصله پیوند



شکل ۷-۱۴ توزیع O - H و H - H در آب مایع.

هیدروژنی، قرار دارد. قله دوم در $2.8 \text{ \AA} \times 1.6 \approx 4.5 \text{ \AA}$ پیش می‌آید؛ درست به همان‌گونه که از یک ساختار چهاروجهی انتظار می‌رفت. به‌علاوه، هرگاه روی نخستین پوسته مختصاتی انتگرال بگیریم، داریم

$$n = 4\pi\rho \int_0^{3.75 \text{ \AA}} g_{OO}(r)r^2 dr \approx 4$$

اما، رای پوسته مختصاتی دوم، همبستگیهای زوجی اصولاً از میان می‌روند. همبستگیهای سمتگیری حتی در فواصل کوتاهتری از همبستگیهای انتقالی از بین می‌روند. این مطلب را می‌توان از رفتار توابع توزیع بین مولکولی OH و HH، مطابق شکل ۷-۱۴، اثبات کرد. روشن است که همه پیچ‌وخمها در این منحنیها، منحصراً از ساختار اولین پوسته مختصاتی ناشی شده‌اند. به این جهت است که ساختار آب مایع متشکل از یک شبکه کاتوره‌ای بسیار وابیچیده از انواعی است که پیوند هیدروژنی یافته‌اند.

با کنار هم نهادن توابع توزیع آب و یک سیال ناوابسته و تطابق آنها، به نتایج جالب توجهی می‌رسیم. خاطر نشان می‌کنیم که قله دوم در $g(r)$ یک سیال ساده در فاصله دو برابری موضع قله اول پیش می‌آید. برای جامد واقع در $\sqrt{2}\sigma$ ، هیچ باقیمانده‌ای از قله همسایه دوم وجود ندارد. به‌علاوه، بسته‌بندی مؤثر و کارآمد مایع ناوابسته گرایش به این دارد که هر مولکول دارای ۱۲ همسایه در اولین پوسته مختصاتی باشد. برعکس، یک مولکول آب، در آب تقریباً چهار همسایه نزدیک دارد، و باقیمانده باریزی از ساختارهای بیخ وجود دارد که در آن نزدیکترین همسایه‌های دوم در پیوند هیدروژنی 1.6σ پدیدار می‌شوند. این ساختار آب موضعی رقیق است. ترتیب چهاروجهی ترتیب مؤثری برای پر کردن فضا نیست، زیرا کسر بزرگی از فضا اشغال نشده باقی می‌ماند. انرژی زیاد پیوند هیدروژنی برای ارتقاء و استحکام این ساختار موضعی، که در ارتباط با بسته‌بندی نامطلوب است، ضروری است. اما، دشوار بتواند با بسته‌بندی مقابله کند. در نتیجه، این ساختار، بر طبق بستگی دمایی بزرگ غیرمعمول آن، شکننده است.

تمرین ۷-۲۲* یکی از رفتارهای بی‌هنجار آب، گرمای ویژه نامعوم زیاد آن، C_v ، است. برای آب $20^\circ R \approx (C_v(\text{گاز}) - C_v(\text{مایع}))$ ، در حالی که برای اکثر مایعات، این رقم $2R$ تا $5R$ است. نشان دهید که این رفتار تجلی مستقیم بستگی دمایی نسبتاً بزرگ در ساختار آب است. [راهنمایی: در فکر ارتباط دادن انرژی داخلی به توابع همبستگی زوجی باشید.] ■

نظر به اینکه ترتیب چهاروجهی، فضای خالی در سیال بر جا می‌گذارد، روشن است که اعمال فشار همدم (که موجب کاهش حجم بر ذره خواهد شد)، به گسیختن ساختار موضعی گرایش خواهد داشت. بنابراین، ترتیب موجود در آب با افزایش فشاره کاهش خواهد یافت. در مایعات ناوابسته، فشار بیشتر موجب بسته‌بندی بزرگتر، و در نتیجه نظم بیشتر می‌شود. این واقعیت که افزایش فشار یا چگالی می‌تواند به نظم کمتر در آب منجر شود، علت مستقیم بیشینه چگالی مشاهده شده در آب، مثلاً در دمای $4^\circ C$ و یک اتمسفر فشار است.

تمرین ۷-۲۳ درستی این حکم را تحقیق کنید [راهنمایی: توجه کنید که $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$]. ■

۸-۷ مونت کارلوی قرصهای سخت

در بخشهای قبل، بسیاری از خواص کلی توابع همبستگی زوجی برای فاز مایع را توصیف کرده‌ایم. به علاوه، نشان دادیم که چگونه می‌توان رفتار کیفی این توابع را به اتکای شناختی مقدماتی از پتانسیلهای بین ذره‌ای که بین آنها و مولکولها برقرارند پیش‌بینی کرد. مثلاً آثار بسته‌بندی یا ملاحظات هندسی که به شکل مولکولها معطوفند، می‌توانند برای درک رفتار ساختاری اکثر سیالهای چگال مفید واقع شوند. با همه اینها، برای مایعات وابسته، چون آب، باید آثار پیوندهای شدیداً جهت دارد و مستحکم هیدروژنی را در نظر گرفت.

نیل به ورای تصویرهای کیفی و پرداختن به یک بررسی کمی در خصوص ارتباط بین این پتانسیلهای برهم‌کنشی و ساختار مایع مستلزم محاسباتی‌اند که تا اندازه‌ای دقیقاً نمونه توزیع چند ذره‌ای به شمار می‌آیند

$$P(r^N) \propto \exp[-\beta U(r^N)]$$

به این مسئله رهیافتهای چندی وجود دارد. در برخی از آنها از بررسیهای تحلیلی بهره گرفته می‌شود که نظریه‌های اختلال و تقریبهای میدان متوسط گوناگونی را دربر می‌گیرد. معدودی از این تکنیکها در توضیح ماهیت به نحو چشمگیری موفق بوده‌اند. اما، روشهای تحلیلی را علی‌رغم سادگی

محاسباتی ذاتیشان، نمی‌توان بدون تحقق همزمان شبیه‌سازیهای کامپیوتری به نحو مناسبی به‌کار گرفت و آزمون. از شبیه‌سازیها به مثابه آزمایشهای عددی برای آزمون صحت تقریبهای به‌کار رفته در نظریه‌های تحلیلی، بهره می‌گیرند. به‌علاوه، در حالی که شبیه‌سازیها از لحاظ عددی پزرحمت و دشواری، از زاویه مفهومی نسبت به روشهای تحلیلی بسیار ساده‌ترند، زیرا روشهای تحلیلی، نسبت به شبیه‌سازیها، مستلزم ترفندهای بسیار پیچیده‌تر و ریاضی‌تری هستند.

در فصل ۶ با روش مونت‌کارلو، به عنوان چنین روشی برای مطالعه افت‌وخیزها در مدل‌های شبکه‌ای گسسته آشنا شدیم. در این بخش نشان می‌دهیم که چگونه این طرحواره نمونه‌گیری عددی می‌تواند سیالها را هم، که درجه‌های آزادیشان پیوسته است، دربرگیرد. مدل مخصوصی که در نظر می‌گیریم عبارت است از یک سیال دوبعدی، متشکل از قرصهای سخت. شاید این مدل ساده‌ترین سیستمی باشد که بسیاری از مهمترین پدیده‌های ساختاری را نشان می‌دهد که در سیستمهای سیال چگال در طبیعت یافت می‌شود.

تمرین ۷-۲۴ دانشمندان، به کمک شبیه‌سازی کامپیوتری مشاهده کرده‌اند که یک سیال دوبعدی از قرصهای سخت، هر بعد به قطر σ ، هرگاه تا چگالی بالاتر از 0.7% چگالی تنگترین بسته‌بندی، ρ_{CP} ، فشرده شود، به حالت ناپایدار درمی‌آیند. بالاتر از این چگالی، سیستم به‌صورت یک بلور متناوب منجمد می‌شود. مقدار ρ_{CP} چقدر است؟ ساختار بلوری جامد قرصی سخت را به چه صورتی پیش‌بینی می‌کنید؟

تعمیم از مونت‌کارلوی متروپولیس برای مدل آیزینگ به مونت‌کارلو برای سیالها، کار نسبتاً آسان و سرراستی است. اما، برای متغیرهای پیوسته‌ای که پیکربندیهای یک سیال را مشخص می‌کنند، حساب عددی دشوارتر، و نسبت به زمان لازم برای محاسبه در مدل آیزینگ مستلزم صرف وقت و مدت زمان محاسبه بیشتری است. در مورد مدل آیزینگ، قسمت اعظم عملیات حسابی را می‌توان به خوب کردن صفرها و یکها تعدیل کرد.

این پیچیدگی عددی اضافی باید با پیچیدگی مفهومی مورد نیاز برای تعمیم نظریه اختلال و نحوه رفتارهای میدان متوسط مربوط به مدل‌های آیزینگ ارائه شده در فصل ۵، به نظریه‌های مشابه در سیالهای پیوسته، تناقض داشته باشد.

تمرین ۷-۲۵* نحوه رفتار میدان متوسط مولکولی بخش ۵-۴ را به حالت سیال پیوسته با برهم‌کنشهای زوج $u(r)$ ، تعمیم دهید. در صورت موفقیت، عبارت شبیه به معادله میدان متوسط متعالی $m = \tanh[\beta\mu H + \beta z J m]$ عبارت است از

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = c \exp \left[-\beta \phi(\mathbf{r}) - \beta \int d\mathbf{r}' \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right]$$

که در آن c مقدار ثابت متناسب، و $\phi(\mathbf{r})$ یک میدان انرژی پتانسیل خارجی است. توجه کنید که

این رابطه، یک معادله انتگرالی به ازای $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ ، و چگالی متوسط در موضع \mathbf{r} است. روشهایی (عددی و یا تحلیلی) پیشنهاد کنید که به کمک آنها بتوانید این معادله را حل کنید. این به اصطلاح "نظریه‌های معادله انتگرالی" برای مایعات، بر پایه تقریبه‌های میدان متوسط، نظیر تقریبهایی که در اینجا توضیح داده شده است، استوارند. ■

انرژی پتانسیل بین یک زوج ذرات ij در یک سیال قرص سخت، عبارت است از:

$$u(r_{ij}) = \infty, \quad r_{ij} < \sigma \\ = 0, \quad r_{ij} > \sigma$$

که در آن

$$r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2$$

در اینجا، (x_i, y_i) مختصات دکارتی برای ذره i هستند. در برنامه کامپیوتری که بعداً خواهیم آورد، $N = 20$ قرص در یک یاخته مربعی به ضلع L قرار گرفته‌اند. چگالی ذره، $\rho = N/L^2$ ، با مقدار L مشخص و تثبیت می‌شود، و قطر قرصها، σ ، واحد طول انتخاب شده است. شرایط کرانه‌ای متناوب را به کار می‌گیرند، به طوری که اگر یک ذره یاخته خود را در خلال یک گام شبیه‌سازی ترک کند، ذره دیگری از ضلع دیگر وارد یاخته می‌شود. مثلاً اگر مرکز ذره i در طی یک گام مونت‌کارلو، از (x_i, y_i) به $(x_i + \delta, y_i)$ تغییر کند، و اگر $x_i + \delta$ موضعی خارج از یاخته است، در آن صورت موضع جدید برای مرکز ذره i را به صورت $(x_i + \delta - L, y_i)$ می‌گیرند. توجه کنید که این نوع شرایط کرانه‌ای متناظر با شبیه‌سازی یک سیستم نامتناهی، فقط با منظور کردن آن افت‌وخیزهایی صورت می‌گیرد که به طور متناوب از یاخته‌ای به یاخته دیگر تکرار می‌شوند.

پس از برقرار کردن یک پیکربندی اولیه سیستم، $r^N = (x_1, y_1 \cdots x_N, y_N)$ ، قرص را به کمک موضعی (x, y) شناسایی می‌کنند. هر قرص به نوبت مورد بررسی قرار می‌گیرد. یک موضع جدید ممکن برای قرص مورد نظر با اختیار دو عدد کاتوره‌ای، Δx ، و Δy ، در گستره $[-\text{del}, \text{del}]$ صورت می‌گیرد، که در آن "del" به طور تجربی طوری تنظیم می‌شود که یک پذیرش 30% از وضع جدید ارائه کند. (به نظر می‌رسد که یک "del" در گستره $[\sigma/5, \sigma]$ در برنامه‌ای که در پیوست ب آمده است، خوب کار می‌کند). موضع جدید ممکن عبارت است از $(x + \Delta x, y + \Delta y)$. تفاضل انرژی جدید، ΔU ، بین پیکربندی جدید ممکن، r'^N ، و پیکربندی قبلی، r^N ، اگر قرصها همپوشی نداشته باشند صفر، و هرگاه هر یک از قرصها همپوشی داشته باشند، ∞ است. از فصل ۶ به یاد داریم که بنابر الگوریتم متروپولیس برای مونت‌کارلو، پیکربندی

جدید در صورتی پذیرفته خواهد شد که

$$\exp(-\beta\Delta U) \geq x$$

در اینجا x یک عدد کاتوره‌ای بین 0 و 1 است. در غیر این صورت پیکربندی جدید رد می‌شود. در مورد قرصهای سخت، $\exp(-\beta U)$ یا 0 است یا 1 . به این ترتیب، معیار پذیرش صرفاً بر این پایه استوار است که آیا پیکربندی جدید موجب همپوشی ذرات می‌شود یا خیر. مسیر از مرحله‌ای به مرحله بعدی، چنانکه در بالا توصیفش رفت، حرکت می‌کند و پیکربندی در مرحله $t + 1$ عبارت است از

$$r^N(t + 1) = r^N(t)$$

هرگاه اقدام به حرکت به پیکربندی r'^N موجب همپوشی دو قرص شود، و داشته باشیم

$$r^N(t + 1) = r'^N$$

هرگاه همپوشی وجود نداشته باشد.

یکی از خواصی که می‌تواند از روی چنین مسیری محاسبه شود، عبارت است از تابع توزیع شعاعی، یعنی $g(r)$. به خصوص، می‌توان وقوع فواصل زوجی خاصی را میانگین‌گیری کرد. این میانگین می‌تواند با منظور کردن تعداد متوسط ذرات در یک پوسته مستقر در فاصله r از یک ذره نشاندار j ، محاسبه شود. ضخامت پوسته 0 تا r گرفته شده است. از این رو، این اضافه طول، کوچکترین طولی خواهد بود که روی آن $g(r)$ تفکیک می‌شود. هرگاه $\langle n_j(r) \rangle$ تعداد متوسط در پوسته به فاصله r باشد، آنگاه داریم

$$\langle n_j(r) \rangle = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^T n_{ji}(r)$$

که در آن $n_{ji}(r)$ تعداد ذرات در پوسته واقع در گذر i است. در اینجا، T تعداد کل گذرهاست، و یک "گذر" ناظر به N گام است. این متوسط، مستقل از این واقعیت است که کدامیک از ذرات، نشاندار است. حال می‌توان نوشت

$$\langle n(r) \rangle = \langle n_1(r) \rangle = \dots = \langle n_N(r) \rangle$$

$$\begin{aligned}\langle n(t) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle n_j(r) \rangle \\ &= \frac{1}{NT} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^T n_{ji}(r)\end{aligned}$$

هرگاه ذرات ناهمبسته بودند، میانگین تعداد در پوسته در فاصله r به این قرار می‌شد

$$\langle n(r) \rangle_{\text{امکان}} = \rho(N-1)/N$$

که در آن چگالی مایع و $(N-1)/N$ تصحیحاتی مربوط به عدم امکان حضور ذره نشاندار در پوسته واقع در فاصله r است. اکنون می‌توان $g(r)$ را با عبارت زیر بیان کرد

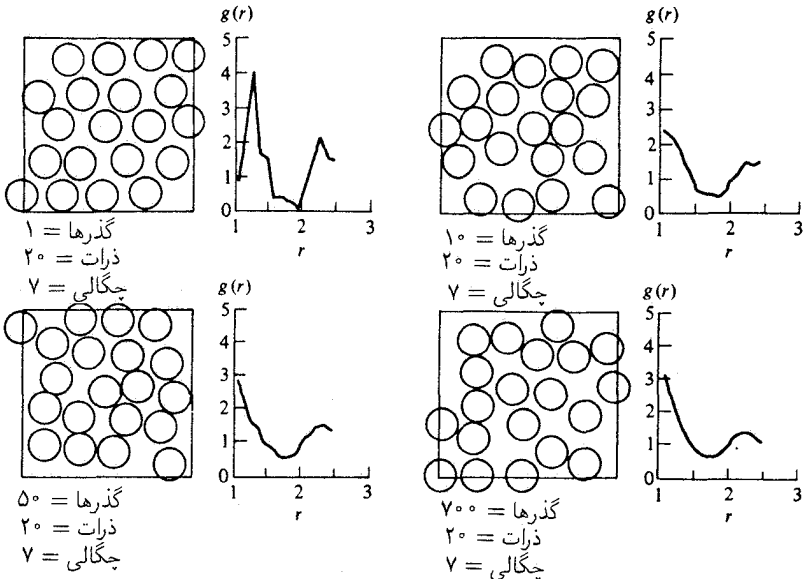
$$\begin{aligned}g(r) &= \frac{\langle n(r) \rangle}{\langle n(r) \rangle_{\text{امکان}} \text{ عدم امکان}} \\ &= \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^T n_{ji}(r)}{(N-1)T\rho}\end{aligned}$$

در برنامه مندرج در پیوست ب، از این الگوریتم سود برده‌ایم. این برنامه به زبان بیسیک برای اپل "مکینتاش" نوشته شده است.

همچنان که مسیر به پیش می‌رود، آمار $g(r)$ بهتر می‌شود در شکل ۷-۱۵ که از صفحه نمایش مکنتاش گرفته شده است، تکوین آمار چگالی $\rho\sigma^2 = 0.7$ را مشاهده می‌کنید.

تمرین ۷-۲۶ در چگونگی بستگی انبارش آمار $g(r)$ به اندازه بهنای پوسته بحث کنید. ■

تمرین ۷-۲۷ با روند تکاملی مسیر مونت کارلو به صورت تغییر دادن اندازه "del" و تأثیر آن روی درصد حرکت‌های پذیرفته، آزمایش کنید. توجه کنید که هرگاه "del" خیلی بزرگ باشد، قریب به اتفاق حرکتها پس‌زده خواهند شد، و پیکربندیهای سیستم به نحو مؤثری فضای پیکربندی نمونه نخواهند بود. به همین ترتیب، اگر "del" خیلی کوچک باشد، تقریباً همه حرکتها پذیرفته خواهند شد، اما ابعاد گام چندان کوچک خواهد بود که نمونه‌گیری هنوز هم نارسا خواهد بود. به نظر می‌رسد که باید یک بهینه‌میان‌ی وجود داشته باشد. آیا می‌توانید درباره معیاری برای بهینه‌سازی انتخاب ابعاد گام فکری بکنید؟ ■



شکل ۱۵-۷ مونت کارلو برای قرصهای سخت.

تمرینهای اضافی

۲۸-۷ یک گاز رقیق از اتمهای آرگون در دمای T را در نظر بگیرید. مقادیر میانگین زیر را به صورت تابعی از T محاسبه کنید

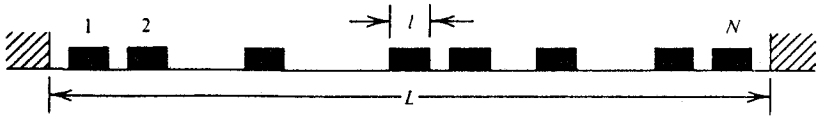
(الف) $\langle v_x \rangle$, (ب) $\langle v_x^2 v_y^2 \rangle$, (ج) $\langle v^2 \rangle$,
(د) $\langle v_x \rangle$, (ه) $\langle (v_x + b v_y)^2 \rangle$

در اینجا، v_x و v_y مختصات دکارتی سرعت یک اتم آرگون، \mathbf{v} ، است. هرگاه گاز را تا نقطه میعان به طور همدما متراکم کنیم، و هرگاه تراکم را تا نقطه انجماد ادامه دهیم، نتایج حاصل چه تغییراتی نشان خواهند داد، بحث کنید.

۲۹-۷ سیستمی متشکل از N نوسانگر هماهنگ غیر برهمکنشی متمایز را در نظر بگیرید. هامیلتونی سیستم عبارت است از

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)}|^2$$

که در آن $\mathbf{r}_i^{(0)}$ موضع تعادل i امین ذره نوسانگر است.
(الف) فرض کنید که نوسانگرها از معادله شرودینگر پیروی می‌کنند. تابع پارش بندادی این سیستم را تعیین کنید.



شکل ۷-۱۶ سیال کلاسیکی میله‌های سخت محدود به یک خط با طول ثابت.

(ب) فرض کنید که نوسانگرها از معادلات حرکت نیوتون پیروی می‌کنند. تابع پارش این سیستم را تعیین کنید.

(ج) نشان دهید که نتایج حاصل در (الف) و (ب) در حد دمای بالا با هم منطبق‌اند.
 ۷-۳۰ سیستمی از ذرات کلاسیکی با هر دو پتانسیل زوجی جمعی و سه جسمی را در نظر بگیرید. نشان دهید که ضریب ویریال دوم، از پتانسیلهای سه جسمی مستقل است.
 ۷-۳۱ در این مسئله، یک سیال کلاسیکی تعادل را بررسی می‌کنید که از N میله سخت محدود به حرکت، مطابق شکل ۷-۱۶، در خطی به طول L تشکیل یافته است. طول هر میله منفرد l و $\rho_{CP} = l^{-1}$ مقدار بسته‌بندی نزدیک برای چگالی $\rho = N/L$ است. انرژی آزاد هلمهولتز سینتم عبارت است از

$$-\beta A = \ln \left[(N! \lambda^N)^{-1} \int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_N e^{-\beta U} \right]$$

که در آن $\beta^{-1} = k_B T$ و U انرژی پتانسیل کل که به مواضع میله، x_1, \dots, x_N بستگی دارد، و λ طول موج دو بروی گرمایی است. فشار به صورت زیر است

$$\beta p = \partial(-\beta A) / \partial L$$

و تابع توزیع زوجی عبارت است از

چگالی متوسط میله‌ها در موضع x با علم به اینکه میله‌ای دیگر در مبدأ است. $\rho g(x) =$

توجه داشته باشید که x هم می‌تواند مثبت باشد و هم منفی، و برای سادگی، فرض کنید که مبدأ از دیوارها دور است.

(الف) در چگالی بالا (اما کمتر از ρ_{CP}) یک نمودار علامت‌دار از $g(x)$ به ازای $x > 0$ ترسیم کنید.

(ب) یک نمودار علامت‌دار دیگر به ازای $x > 0$ برای $g(x)$ ، اما این بار برای حالت $\rho \rightarrow 0$ ، ترسیم کنید.

(ج) چگونگی وابستگی کیفی $g(x)$ به دما، T ، را تشریح کنید.

(د) به ازای $\rho_{CP} \rightarrow \rho$ ، مقدار انتگرال زیر را محاسبه کنید.

$$\int_0^{(3/2)^l} dx g(x)$$

(ه) مطلوب است تعیین: (۱) سرعت متوسط یک میله، (۲) اندازه سرعت متوسط یک میله، (۳) انرژی جنبشی متوسط یک میله، و (۴) انرژی داخلی سیستم کل N ذره‌ای، به صورت تابعی از N ، ρ ، و T .

(و) به کمک محاسبه‌ای نه چندان ابتکاری، می‌توان نشان داد که بستگی فشار به چگالی در این سیستم به صورت زیر است

$$\beta p = \rho / (1 - b\rho)$$

که در آن b به چگالی بستگی ندارد. (۱) آیا b تابعی از دماست؟ (۲) b را با ضریب ویریال دوم مربوط کنید و از این رابطه برای محاسبه b برحسب β و l بهره‌گیرید.

(ز) "محاسبه پیچیده‌ای" را که در قسمت (و) از آن یاد کردیم، انجام دهید.

۳۲-۷ الف) آرگون گازی را در نظر بگیرید. ساختار درونی اتمهای آرگون را نادیده بگیرید، و فرض کنید قوانین مکانیک کلاسیکی در مورد آن صادق است. با یک محاسبه ترمودینامیک آماری، نشان دهید که در حد چگالی پایین، پتانسیل شیمیایی آرگون گازی از عبارت زیر به دست می‌آید:

$$\beta\mu = f(\beta) + \ln\rho$$

که $f(\beta)$ تابعی است فقط از $\beta = 1/k_B T$ ، و $\rho = N/V$ چگالی آرگون است.

(ب) اکنون فرض کنید که آرگون با غلظت پایین در آب مایع حل شده است. نشان دهید که پتانسیل شیمیایی برای آرگون در این سیستم از عبارت زیر به دست می‌آید

$$\beta\mu = f(\beta) + \ln\rho + \beta\Delta\mu$$

که در آن $f(\beta)$ همان کمیتی است که در قسمت الف) بود، ρ چگالی آرگون در آب، و $\Delta\mu$ یک پتانسیل شیمیایی "اضافی" است که در حد فرضی‌ای که در آن مولکولهای آرگون و آب با یکدیگر برهم‌کنش ندارند (که تابعی است از متغیرهای ترمودینامیکی β و ρ_w که ρ_w چگالی آب است)، از بین می‌رود.

(ج) هرگاه بخار رقیق آرگون در تعادل با محلول آرگون-آب باشد، فشار، p ، بخار آرگون از قانون هنری پیروی می‌کند

$$p = x k_H$$

که در آن x کسر مولی آرگون در آب است، یعنی

$$x = \rho / (\rho + \rho_W) \approx \rho / \rho_W$$

و k_H مقدار ثابت در قانون هنری است، نشان دهید که

$$k_H = \beta^{-1} \rho_W \exp(\beta \Delta \mu)$$

(د) انرژی پتانسیل محلول آرگون آبی بسیار پیچیده است و به سمتگیرها و مواضع همه مولکولهای آب و جفت‌شدگی بین هر مولکول آب و هر مولکول آرگون بستگی دارد. فرض کنید شکل جفت‌شدگی اخیر به‌گونه‌ای است که عبارت

$$\sum_{i=1}^N u_{\text{آرگون-آب}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)$$

انرژی پتانسیل وابسته به یک اتم آرگون در موضع \mathbf{r} است. در اینجا، \mathbf{r}_i موضع مرکز i امین مولکول آب، و N تعداد کل مولکولهای آب به‌شمار می‌آید. اگر وضعیت چنین باشد، نشان دهید که

$$\exp(-\beta \Delta \mu) = \left\langle \prod_{i=1}^N \exp[-\beta u_{\text{آرگون-آب}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)] \right\rangle_W$$

که در آن $\langle \dots \rangle_W$ میانگین هنگرد بندادی روی مختصات همه مولکولهای آب را نشان می‌دهد. (این میانگین از طریق ضریب بولتزمن با انرژی پتانسیل کل همه مولکولهای آب موزون شده است.) [راهنمایی: فرض کنید $\Delta \mu$ اختلاف بین انرژی آزاد هلمهولتز آب در حضور ماده حل شده و در غیاب آن است.]. سرانجام، با استفاده از این نتیجه، نشان دهید

$$\Delta \mu = \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \rho_W g_{\text{آرگون-آب}}(r; \lambda) u_{\text{آرگون-آب}}(r)$$

که در آن $(r; \lambda)$ آرگون-آب g تابع توزیع شعاعی آرگون-آب، برای آرگون محلول در آب است؛ این آرگون از طریق پتانسیل زوجی (r) آرگون-آب λu با آب جفت شده است.
 ۳۳-۷ قضیه ویربال برای معادله حالت (تمرین ۷-۱۱ را ببینید) را در نظر بگیرید. برای یک سیال دوبعدی قرصهای سخت، نشان دهید که

$$\begin{aligned} \beta p / \rho &= 1 - (\beta \rho / 4) \int dr g(r) r du(r) / dr \\ &= 1 - (\beta \rho \pi / 2) \int_0^\infty dr r^2 g(r) [du(r) / dr] \\ &= 1 + (\rho \sigma^2 \pi / 2) g(\sigma^+) \end{aligned}$$

که در آن $g(\sigma^+)$ مقدار تماسی $g(r)$ است. [راهنمایی: توجه کنید که در تساوی آخر $y(r) = \exp[-\beta \Delta w(r)]$ ، که در آن $-\beta g(r) [du(r) / dr] = y(r) d \exp[-\beta u(r)] / dr$ تابع توزیع کاواکی است. علاوه بر این، توجه کنید که مشتق یک تابع گام یک تابع دلتای دیراک است].
 ۳۴-۷ با استفاده از کد مونت کارلوی قرصهای سخت و نتیجه حاصل از تمرین ۳۳-۷، مقدار فشار سیال قرص سخت را بیابید. توجه داشته باشید که برای حصول به $g(\sigma^+)$ لازم است که مقادیر r بزرگتر از σ را برونیابی کنید. از برونیابی خطی بهره بگیرید. نتایج حاصل را با برآوردهای فشار که در زیر داده می‌شوند، مقایسه کنید. منابع خطاهای خود را تفسیر کنید (مثلاً، مدت زمان میانگین‌گیری متناهی، اندازه کوچک سیستم، والی آخر ...)

$(\rho_{CP} / \rho)^*$	$(\beta p / \rho)^{**}$
۳۰	۱٫۰۶۳
۵	۱٫۴۹۸
۲	۳٫۴۲۴
۱٫۶	۵٫۴۹۶
۱٫۴	۸٫۳۰۶

* ρ_{CP} مساوی است با چگالی نزدیکترین بسته‌بندی.
 ** این ارقام با قویترین کامپیوترها به دست آمده‌اند. دقت تا سومین رقم اعشاری است.

۳۵-۷ یک سیال کلاسیکی با انرژی پتانسیل

$$U(r^N) = \sum_{i>j=1}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

را در نظر بگیرید. فرض کنید پتانسیل زوجی به دو جزء زیر تقسیم شده است

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r)$$

$u_0(r)$ را پتانسیل مرجع بنامید و سیستم مرجع را، سیستمی تعیین کنید که برای آن انرژی پتانسیل، کل، به صورت زیر است

$$\sum_{i>j=1}^N u_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

در این صورت جزء باقیمانده پتانسیل زوجی، $u_1(r)$ ، پتانسیل زوجی اختلال است. (الف) نشان دهید که انرژی آزاد هلمهولتز سیستم کامل از عبارت زیر

$$A/N = A_0/N + \frac{1}{V} \rho \int_0^{\infty} d\lambda \int dr u_1(r) g_\lambda(r)$$

به دست می‌آید، که در آن A_0 انرژی آزاد سیستم مرجع است و $g_\lambda(r)$ توزیع شعاعی برای سیستمی فرضی با پتانسیل زوجی $u_0(r) + \lambda u_1(r)$ است. سیستم مرجع و سیستم فرضی دارای چگالی یکسان $\rho = N/V$ دمای برابر، و تعداد ذرات N برابر با سیستم کامل هستند. [راهنمایی: ابتدا $dA_\lambda/d\lambda$ را که در آن A_λ انرژی آزاد هلمهولتز برای سیستم فرضی است، محاسبه کنید، آنگاه توجه کنید که

$$A - A_0 = \int_0^{\infty} d\lambda (dA_\lambda/d\lambda)]$$

(ب) پیوند زیر را به دست آورید.

$$A/N \leq A_0/N + \frac{1}{V} \rho \int dx g_0(r) u_1(r)$$

که در آن $g_0(r)$ تابع توزیع شعاعی برای سیستم مرجع است. [راهنمایی: پیوند گیس-بوگولیو-فاینمن را که در فصل ۵ بحث کردیم، به یاد بیاورید.]

روابطی از این قبیل، شالوده نظریه‌های اختلال ترمودینامیکی سیالها را تشکیل می‌دهند. این نظریه‌ها را با شناخت خواص یک سیال سیستم مرجع (مثلاً خواص شاره گویهای سخت که از شبیه‌سازیهای کامپیوتری تعیین شده‌اند) آغاز می‌کنند، و سپس خواص سیالهای دیگر را با محاسبه

تغییرات انرژی آزاد وابسته به تغییر پتانسیل از پتانسیل مرجع به پتانسیلهای مورد نظر، استخراج می‌کنند.

کتابشناسی

رسالهٔ پیشرفتهٔ استاندارد در خصوص مباحث این فصل عبارت است از:

J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, N. Y., 1976).

مباحث درسی کمکی دیگر در کتابهای زیر یافت می‌شوند.

D. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, N. Y., 1976).

H. L. Friedman, *A Course in Statistical Mechanics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1985).

ساختار آب مایع در کتاب زیر مورد توجه قرار گرفته است.

F. H. Stillinger, *Adv. Chem. Phys.* **31**, 1 (1975).

یکی از ایده‌های اساسی در فیزیک و شیمی حالت مایع ایده‌های مربوط به مایعات ناوابسته است، ساختار مایع به کمک آثار بسته‌بندی یا شکل مولکولها تعیین می‌شود. این دید را غالباً تصویر وان دروالسی مایعات می‌گویند و شالودهٔ بسیاری از نظریه‌های موفق را تشکیل می‌دهد. قسمت اعظم بحث کیفی در این فصل بر پایهٔ چشم‌انداز وان دروالسی متکی است. یک مرور کامل در این زمینه را در کتاب زیر مشاهده خواهید کرد.

D. Chandler, J. D. Weeks, and H. C. Andersen, *Science* **220**, 787 (1983).



مکانیک آماری سیستمهای عدم تعادل

تا اینجا، از مکانیک آماری برای توصیف خواص تعادلی مستقل از زمان برگشت پذیر سود جست‌ه‌ایم. اینک به قلمرو جدیدی گام می‌نهیم، و خواص عدم تعادل وابسته به زمان برگشت‌ناپذیر را مورد بررسی قرار می‌دهیم. نمونه‌ای از خاصیت عدم تعادل عبارت است از آهنگ جذب انرژی سیستم در هنگامی که نیرویی خارجی آن سیستم را برانگیخته کند. هرگاه این برانگیزش با یک تک بسامد اجرا شود — یعنی آشفتگی تکفام — این مثال به طیف جذب ماده مربوط می‌شود. مثال دیگر از خاصیت عدم تعادل، عبارت است از آهنگ واهلشی که یک سیستم با آن، از یک حالت عدم تعادل آماده به تعادل می‌رسد.

بحث ما دربارهٔ این خواص به سیستمهای نزدیک به تعادل (به معنایی که در زیر به دقت به آن خواهیم پرداخت) محدود خواهد بود. در این رژیم، رفتار عدم تعادل سیستمهای ماکروسکوپیکی را به کمک نظریهٔ پاسخ خطی توصیف می‌کنیم. همین نظریه موضوع این فصل را تشکیل می‌دهد. سنگ بنای نظریهٔ پاسخ خطی، قضیهٔ اتلاف افت‌وخیز است. این قضیه رابطه‌ای است که بین واهلش و آهنگ جذب یا همبستگی میان افت‌وخیزهایی ارتباط برقرار می‌کند که به طور خودبه‌خود در زمانهای مختلف در سیستمهای تعادل پیش می‌آیند. در روندی که در این فصل پی می‌گیریم، نخست قضیه را به عنوان یک اصل موضوع توصیف می‌کنیم و کاربرد آن را به یاری دو مثال شرح می‌دهیم. در یکی از این مثالها، آهنگ واهلش شیمیایی واکنشهای ایزومری شدن را تحلیل می‌کنیم. در مثال دیگر، به حرکت پخشی ذرات در سیال می‌پردازیم.

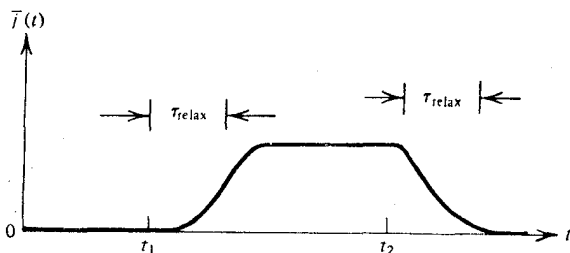
در هر دو مثال یاد شده، مشاهده می‌کنیم که واهلش، به کمک پارامترهای پدیدارشناختی — یک ثابت آهنگ تک‌مولکولی در مورد اول، و یک ضریب ترابرد در مورد دوم — مشخص می‌شود. بعداً خواهیم دید که به کمک قضیهٔ اتلاف افت‌وخیز می‌توانیم این پارامترهای پدیدارشناختی را به ماهیت دینامیکی و افت‌وخیزهای میکروسکوپیکی ربط دهیم.

پس از توصیف سودمندی این قضیه، آن را در بخش ۸-۵ استنتاج می‌کنیم. خطوط ساختار کلی نظریهٔ پاسخ خطی، در بخش ۸-۶، که با مفهوم تابع پاسخ آشنا می‌شویم، ترسیم می‌شود. پس همراه با این مفهوم به توصیف آزمایشهای اتلاف و جذب در بخش ۸-۷ خواهیم پرداخت. سرانجام، در بخش ۸-۸ یک سیستم مدل میکروسکوپیکی ساده، که پدیده‌های واهلش و اتلاف در آن بروز می‌کنند، توصیف می‌شود. این مدل به یک توصیف تصادفی از دینامیک به نام معادلهٔ لانژون می‌انجامد، و در طی استنتاج این معادله، دربارهٔ اصطکاک و ارتباط آن با افت‌وخیزها به معلوماتی دست خواهیم یافت.

اینها همه مباحث مهمی هستند. اما بررسی ما از آنها ”خودکفا“ست، و ریاضیات مورد استفاده مشکلتر از آنی نیست که در فصلهای قبل به‌کار برده‌ایم.

۸-۱ سیستمهای نزدیک به تعادل

در آغاز بحث، پرداختن به چند مفهوم بنیادی در ارتباط با دینامیک و برخی تعریفها در توصیف سیستمهای نزدیک به تعادل یا اندکی خارج از تعادل ضروری است. منظور از ”اندکی خارج“ این است که انحرافها از تعادل، با اختلالهایی که سیستم را از تعادل خارج می‌کنند، رابطهٔ خطی دارند. مثلاً، یک محلول الکترولیت آبی را در نظر بگیرید. در حالت تعادل، هیچ جریان خالص باری وجود ندارد؛ جریان متوسط، $\langle j \rangle$ ، صفر است. در یک زمانی، $t = t_1$ ، یک میدان الکتریکی به شدت \mathcal{E} اعمال می‌شود، و یونهای باردار به جریان درمی‌آیند. سپس، در زمان $t = t_2$ ، اثر میدان قطع می‌شود. $\bar{j}(t)$ را جریان مشاهده شده به صورت تابعی از زمان می‌گیریم. خط تیره در بالای j ، میانگین هنگرد عدم تعادل را نشان می‌دهد. منحنی تغییرات جریان مشاهده شده در شکل ۸-۱



شکل ۸-۱ جریان عدم تعادل که با اعمال یک میدان در فاصلهٔ زمانی بین t_1 و t_2 به‌وجود آمده است.

دیده می‌شود. رفتار عدم تعادل، $\bar{j}(t) \neq 0$ ، هرگاه $\bar{j}(t)$ با \mathcal{E} متناسب باشد، خطی است

$$\bar{j}(t; \lambda \mathcal{E}) = \lambda \bar{j}(t; \mathcal{E})$$

یکی از راههای بررسی رفتار خطی، که کمتر کلیت دارد، این است که به جای پرداختن به میدانهای خارجی، به نیروهای ترمودینامیکی یا میل ترکیبی توجه شود. مثلاً می‌دانیم که وجود یک گرادیان پتانسیل شیمیایی با حرکت جرم مرتبط است. به این ترتیب، برای گرادیانهای به اندازه کافی کوچک (یعنی، جابه‌جاییهایی اندک نسبت به تعادل)، باید جریان یا حرکت جرم با گرادیان متناسب باشد

$$\bar{j} \propto \nabla(\mu/T)$$

این تناسب، در صورتی که گرادیانها بزرگ باشند، باید نقض شود. در این صورت، به جمله‌های درجه دوم و شاید هم جمله‌های مرتبه بالاتر نیاز پیدا خواهیم کرد. البته، حتی در رژیم خطی نیز، تناسب بین $\bar{j}(t)$ و گرادیان نمی‌تواند دقیقاً صحیح باشد، زیرا احتمالاً $\bar{j}(t)$ نسبت به رفتار گرادیان دارای تأخیر زمانی خواهد بود. این تأخیر زمانی از مرتبه بزرگی τ_{relax} خواهد بود، که معمولاً برای خاصیت‌های عدم تعادل ماکروسکوپیکی از آن چشم می‌پوشیم.

در خصوص معنای میانگین هنگرد عدم تعادل باید توضیحهایی داده شود. توجه کنید که به مجرد معین شدن شرایط اولیه، قطعیت علم مکانیک رفتار را در زمانهای آینده تثبیت می‌کند. میانگینهای آماری یا هنگردی وقتی بروز می‌کنند که میانگین‌گیری روی شرایط اولیه، مطابق توزیع ناظر بر سیستم مشاهده شده صورت پذیرد. برای تجسم این ایده، A را به عنوان یک متغیر دینامیکی (یا یک عملگر دینامیکی در مکانیک کوانتومی) در نظر می‌گیریم. در یک سیستم کلاسیکی، A از طریق بستگی زمانی مختصات و تکانه‌های سیستم، به زمان وابسته است

$$A(t) = A[r^N(t), p^N(t)]$$

اما، نقطه فضای فاز $[r^N(t), p^N(t)]$ از طریق انتگرال‌گیری قوانین نیوتون از زمان صفر، وقتی که نقطه فضای فاز عبارت بود از $(r^N, p^N) \equiv [r^N(0), p^N(0)]$ ، تعیین می‌شود. لذا، می‌نویسیم

$$A(t) = A(t; \underbrace{r^n, p^N}_{\text{شرایط اولیه}})$$

یکی از ایده‌های اساسی مکانیک آماری این است که $A(t)$ را مستقیماً مشاهده نمی‌کنیم، بلکه میانگین آن روی همه مقادیر تجربی ممکن $A(t)$ را مشاهده می‌کنیم. امکانهای گوناگون

می‌توانند نمونه‌هایی از یک توزیع شرایط اولیه باشند. هرگاه $F(r^N, p^N)$ این توزیع را نشان دهد، در آن صورت، داریم

$$\bar{A}(t) = \int dr^N dp^N F(r^N, p^N) A(t; r^N, p^N)$$

عبارت متناظر کوانتوم مکانیکی عبارت بالا با توجه به این نکته به دست می‌آید که حالت یک سیستم در زمان t ، یعنی، $|\psi, t\rangle$ ، برحسب حالت در زمان صفر، $|\psi\rangle$ ، از طریق انتگرال‌گیری معادله شرودینگر به طریق منحصر به فردی حاصل می‌شود

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = \mathcal{H} |\psi, t\rangle$$

اما یک وزن آماری حائلهای اولیه وجود دارد، از این رو داریم

$$\bar{A}(t) = \sum_{\psi} w_{\psi} \langle \psi, t | A | \psi, t \rangle$$

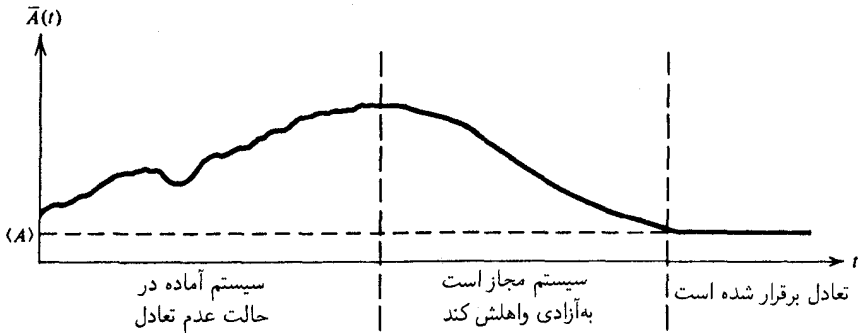
که در آن w_{ψ} ، وزن حالت اولیه $|\psi\rangle$ است.

سیستمهای مانا عبارت‌اند از سیستمهایی که در آنها، به‌ازای همه مقادیر ممکن A ، کمیت $\langle A(t) \rangle$ از زمان t مستقل است. سیستمهای تعادل، سیستمهای مانا هستند. یعنی

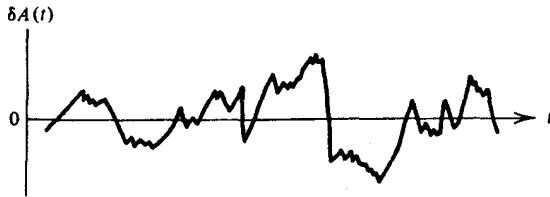
$$\langle A(t) \rangle = \langle A \rangle$$

۲-۸ فرضیه رگرسیون انزاگر و توابع همبستگی زمانی

هرگاه یک سیستم عدم تعادل آشفته نشود، آن سیستم به حالت تعادل ترمودینامیکی نهایی خود واهلس خواهد داشت: باید طرحوار تدارک و واهلس یک آزمایش عدم تعادل را مطابق شکل ۲-۸ بنگریم. در شرایط تقریباً نزدیک به تعادل، اصلی بر واهلس سیستم حاکم است که برای نخستین بار در سال ۱۹۳۰ از سوی لارس انزاگر در قالب فرضیه رگرسیون شایان تقدیرش ارائه شده است: بر واهلس آشفته‌گیهای عدم تعادل ماکروسکوپیکی همان قوانینی حاکم‌اند که بر پسروی (رگرسیون) افت‌وخیزهای میکروسکوپیکی خودبه‌خودی در یک سیستم تعادل. این اصل رمزآمیز، تقریباً شالوده همه کارهای جدید در فیزیک آماری و گرمایی وابسته به زمان را تشکیل می‌دهد. انزاگر، به اعتبار این کارش، به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۶۸ نائل آمد. پژوهندگان امروزی دریافته‌اند که فرضیه رگرسیون یکی از پیامدهای پراهمیت قضیه افت‌وخیز اتلاف است؛ قضیه پرمعنا و ژرفی



شکل ۲-۸ تدارک و واهلش.



شکل ۳-۸ افت و خیزهای خودبه خودی $A(t)$ در یک سیستم تعادل.

که در سال ۱۹۵۱ توسط کالن و ولتون به اثبات رسیده است. در واقع، ارائه معنای دقیق فرضیه رگرسیون، بدون بیان این قضیه دشوار است. گرچه انزاگر هرگز ایده‌های خود را صریحاً برحسب قضیه افت و خیز اتلاف بیان نکرده است، اما گمان می‌رود که او از این قضیه و شیوه دستیابی به آن، پیش از بیست سال قبل از کشف اثبات کلی آن از سوی دیگران، آگاه بوده است. برای توصیف معنای کمی این فرضیه، لازم است که درباره همبستگی افت و خیزهای خودبه خودی صحبت کنیم. این کار را می‌توان به زبان توابع همبستگی زمانی انجام داد. انحراف یا افت و خیز لحظه‌ای $A(t)$ از متوسط تعادلی مستقل از زمان آن، $\langle A \rangle$ را با $\delta A(t)$ نشان می‌دهیم؛ یعنی

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$$

قوانین میکروسکوپیکی بر تحول زمانی آن حاکم‌اند. در مورد سیستمهای کلاسیکی، داریم

$$\delta A(t) = \delta A(t; r^N, p^N) = \delta A[r^N(t), p^N(t)]$$

تا موقعی که A یک ثابت حرکت (مثلاً انرژی) نباشد، حتی در یک سیستم تعادل، $A(t)$ آشوبناک به نظر خواهد رسید. این رفتار را در شکل ۳-۸ مشاهده می‌کنید. در حالی که میانگین تعادلی

$\delta A(t)$ "بی‌اهمیت" است (یعنی، $\langle \delta A \rangle = 0$)، می‌توان اطلاعات مربوط به حالت غیرآشوبناک را با بررسی همبستگیهای تعادل بین افت‌وخیزها در زمانهای مختلف، به‌دست آورد. همبستگی بین $\delta A(t)$ و یک افت‌وخیز لحظه‌ای یا خودبه‌خودی در زمان صفر، عبارت است از

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle A(0) A(t) \rangle - \langle A \rangle^2$$

در اینجا نیز، تأکید می‌کنیم که میانگین‌گیری باید روی شرایط اولیه انجام پذیرد بنابراین، در یک سیستم کلاسیکی، داریم

$$C(t) = \int dr^N dp^N f(r^N, p^N) \delta A(0; r^N, p^N) \delta A(t; r^N, p^N)$$

که در آن $f(r^N, p^N)$ تابع توزیع فضای فاز تعادل است. در یک سیستم تعادل، همبستگی بین متغیرهای دینامیکی در زمانهای مختلف، باید فقط بستگی به فاصلهٔ این زمانها داشته باشد، و نه به مقدار زمان کل. به‌این ترتیب، داریم

$$C(t) = \langle \delta A(t') \delta A(t'') \rangle, \quad t = t'' - t' \quad \text{به‌ازای}$$

به عنوان یک حالت خاص

$$\begin{aligned} C(t) &= \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \\ &= \langle \delta A(-t) \delta A(0) \rangle \end{aligned}$$

اکنون، ترتیب دوکمیت میانگین‌گیری شده را جابه‌جا می‌کنیم، و داریم

$$\begin{aligned} C(t) &= \langle \delta A(0) \delta A(-t) \rangle \\ &= C(-t) \end{aligned}$$

[توجه: دستکاری اخیر بر این فرض استوار است که $A(0)$ و $A(-t)$ جابه‌جاپذیرند. این کار در یک سیستم کلاسیکی بلامانع است اما از زاویهٔ مکانیک کوانتومی الزاماً صحیح نیست.]
در طول زمانهای کوتاه، داریم

$$C(0) = \langle \delta A(0) \delta A(0) \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle$$

در طول زمانهای طولانی، $\delta A(t)$ به $\delta(A_0)$ وابسته نیست، بنابراین

$$C(t) \rightarrow \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle, \quad t \rightarrow \infty \quad \text{وقتی}$$

و از آنجا که $\langle \delta A \rangle = 0$ داریم

$$C(t) \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty \quad \text{وقتی}$$

این زوال همبستگیها به ازای افزایش زمان، عبارت است از "رگرسیون افت و خیزهای خودبه خودی" که در فرضیهٔ انزاگر به آن اشاره شده است.

به یاری اصل ارگودیک، راه دیگری برای بیان میانگینهای داخل کرشه‌ها در یک تابع همبستگی وجود دارد. در حالت خاص، رفتار A را به صورت تابعی از زمان، در خلال یک مسیر طولانی فرض کنید که قسمتی از آن در شکل ۳-۸ ترسیم شده است. با توجه به این شکل، همبستگی بین مقادیر δA در طی دو زمان t' و t'' را در نظر بگیرید که در آن $t = t'' - t'$. تعداد این زوجهای زمانی بینهایت است، و ما می‌توانیم روی آنها میانگین بگیریم. بنابر اصل ارگودیک، این میانگین زمانی همان میانگینی خواهد بود که از میانگین‌گیری روی هنگرد شرایط اولیه برای مسیرهای کوتاه (هریک به مدت t) به دست می‌آید. به عبارت دیگر

$$\langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \delta A(\bar{t} + t') \delta A(\bar{t} + t''), \quad t = t'' - t'$$

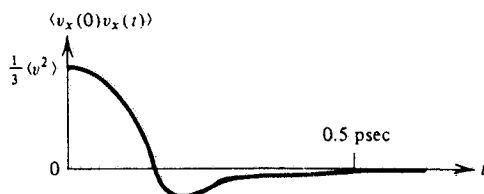
در اینجا، τ دورهٔ زمانی مسیر طولانی را نشان می‌دهد. حد $\tau \rightarrow \infty$ بر این معنی دلالت می‌کند که مشاهدهٔ سیستم باید به مدتی طولانی صورت گیرد، به طوری که همه فضای فاز را بتوان به نحو مناسبی از طریق یک مسیر تنها نمونه‌گیری کرد.

به عنوان مثالی دربارهٔ شکل تابع همبستگی زمانی، تابع خود همبستگی سرعت برای یک سیال اتمی ساده را در نظر می‌گیریم

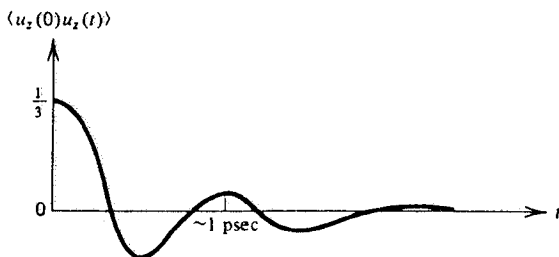
$$C(t) = \langle v_x(0) v_x(t) \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$$

که در آن $v_x(t)$ مؤلفهٔ x سرعت یک ذرهٔ نشاندار در سیال است. در شکل ۴-۸، یک تصویر کتی از $C(t)$ را در چگالیهای مایع مشاهده می‌کنید. یک مثال دیگر، عبارت است از تابع همبستگی سمتگیری

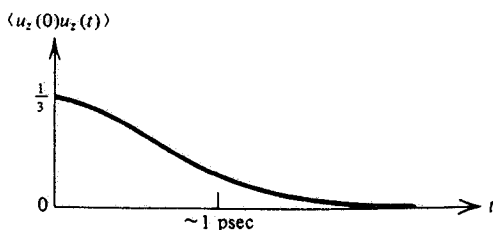
$$C(t) = \langle u_z(0) u_z(t) \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t) \rangle$$



شکل ۴-۸ تابع همبستگی سرعت برای یک مایع.



شکل ۵-۸ تابع همبستگی سمتگیری برای یک گاز.



شکل ۶-۸ تابع همبستگی سمتگیری برای یک مایع.

که در آن $\mathbf{u}(t)$ برداریکه در راستای محور اصلی یک مولکول نشاندار، و $u_z(t)$ تصویر آن بر روی محور z متصل به آزمایشگاه است. برای گاز CO، در شکل ۵-۸ مشاهده می‌کنیم که تابع همبستگی به چه شکلی است. در فاز مایع، شکل آن مانند تابعی است که در شکل ۶-۸ ترسیم شده است.

تمرین ۱-۸ در خصوص علت فیزیکی تفاوت‌های بین رفتار فاز گازی و فاز مایع $\langle u_z(0)u_z(t) \rangle$ بحث کنید.

تمرین ۲-۸ منحنی‌تغییرات $\langle u_z(0)u_z(t) \rangle$ را برای CO در فاز جامد ترسیم کنید. در باب استدلالی فیزیکی که در ترسیم این تصویر به کار می‌آید، بحث کنید.

حال که با نمادگذاری مشخص توابع همبستگی زمانی مجهزیم، می‌توانیم معنای ریاضی فرضیهٔ رگرسیون انزاگر را بیان کنیم. فرض کنید که در زمان $t = 0$ ، سیستمی را که برای یک حالت عدم تعادل تدارک شده است، بگذارید به حالت تعادل واهلش داشته باشد. بنابر اصل انزاگر، در رژیم خطی، واهلش از عبارت زیر پیروی می‌کند

$$\frac{\Delta \bar{A}(t)}{\Delta \bar{A}(0)} = \frac{C(t)}{C(0)}$$

که در آن

$$\Delta \bar{A}(t) = \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \delta \bar{A}(t)$$

و

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle$$

این معادلات را، بعداً در بخش ۵-۸ اثبات خواهیم کرد. یکی از محرکهای فیزیکی خیلی قریب به صحت و کاملاً قرین با ماهیت اثبات ریاضی این معادله‌ها، به شرح زیر است: همبستگی $A(t)$ با $A(0)$ در یک سیستم تعادل با یک میانگین $A(t)$ یکی است، به شرطی که یک افت و خیز خاص معین در $t = 0$ روی دهد. چنین خاصیتی، با یک توزیع عدم تعادل نقاط اولیهٔ فضای فاز متناظر است. به بیان دیگر، در یک سیستم نزدیک به تعادل، نمی‌توان بین افت و خیزهای خودبه‌خودی و انحراف از تعادلی که از پیش و به‌طور خارجی صورت گرفته باشند، تمایزی قایل شد. چون این تمایز امکان ندارد، در واقع باید واهلش $\langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle$ با تقلیل به تعادل $\Delta \bar{A}(t)$ منطبق باشد.

تمرین ۳-۸ نشان دهید

$$C(t) = \langle A \rangle \Delta \bar{A}(t)$$

که در آن توزیع عدم تعادل $F(r^N, p^N)$ در این مورد عبارت است از

$$F(r^N, p^N) = \langle A \rangle^{-1} f(r^N, p^N) A(r^N, p^N)$$

در اینجا، $f(r^N, p^N)$ ، تابع توزیع فضای گاز تعادل است، یعنی

$$f(r^N, p^N) \propto \exp[-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)]$$

■

پیش از اینکه اصل انزاگر را به طور سیستماتیک به دست بیاوریم، آن را به صورت یک اصل موضوع تلقی می‌کنیم و کاربرد آن را در دو مورد توضیح می‌دهیم.

۳-۸ کاربرد: سینتیک شیمیایی

واکنش شیمیایی زیر را در نظر بگیرید



که در آن انواع A و B در غلظت‌های خیلی پایین در سیستم ما موجودند. $c_A(t)$ و $c_B(t)$ به ترتیب، نمایانگر غلظت‌های مشاهده شده نوع A و نوع B به شمار می‌آیند. معادلات آهنگ پدیدارشناختی معقول برای این واکنش عبارت‌اند از

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{BAC_A}(t) + k_{ABC_B}(t)$$

و

$$\frac{dc_B}{dt} = k_{BAC_A}(t) - k_{ABC_B}(t)$$

که در آن k_{BA} و k_{AB} به ترتیب ثابت‌های آهنگ به پیش و پس هستند. توجه داشته باشید که $c_A(t) + c_B(t)$ در این مدل مقداری ثابت است. همچنین، دقت کنید که غلظت‌های تعادلی، $\langle c_A \rangle$ و $\langle c_B \rangle$ ، باید از شرط توازن تفصیلی پیروی کنند: $0 = -k_{BA}\langle c_A \rangle + k_{AB}\langle c_B \rangle$ یعنی

$$K_{\text{تادل}} \equiv (\langle c_B \rangle / \langle c_A \rangle) = (k_{BA} / k_{AB})$$

از حل معادله‌های آهنگ، می‌رسیم به

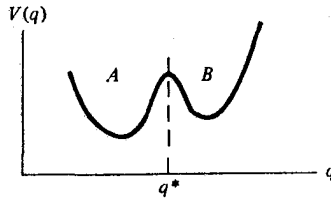
$$\Delta c_A(t) = c_A(t) - \langle c_A \rangle = \Delta c_A(0) \exp(-t/\tau_{rxn})$$

که در آن

$$\tau_{rxn}^{-1} = k_{AB} + k_{BA}$$

تمرین ۴-۸ درستی این نتیجه‌گیری را تحقیق کنید.





شکل ۷-۸ انرژی پتانسیل سطح برای مختصه واکنش.

فرض کنیم که n_A متغیر دینامیکی است که برای آن

$$\overline{n_A}(t) \propto c_A(t)$$

در این صورت، بنابر قضیه اتلاف افت وخیز یا فرضیه رگرسیون

$$\Delta c_A(t) / \Delta c_A(0) = \langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle / \langle (\delta n_A)^2 \rangle$$

در نتیجه

$$\exp(-t/\tau_{rxn}) = \langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle / \langle (\delta n_A)^2 \rangle$$

این عبارت، براستی نتیجه چشمگیری است. سمت چپ معادله، حاوی ثابت آهنگ — یعنی، τ_{rxn}^{-1} — است، و سمت راست برحسب مکانیک میکروسکوپیکی و میانگینهای هنگردی به طور کامل معین است. به این ترتیب، به کمک فرضیه رگرسیون روشی فراهم می آید که با آن می توان ثابت آهنگ را از قوانین میکروسکوپیکی محاسبه کرد.

البته، در اینجا دو مشکل پیش می آید. نخست اینکه، باید متغیر دینامیکی n_A را تعیین کنیم. ثانیاً، انتگرال گیری کامل معادلات حرکت و میانگین گیری برای حصول $\langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle$ ، برای تمام سیستمها، جز ساده ترین آنها کار مشکلی است.

برای مشخص کردن n_A ، باید یک تعریف میکروسکوپیکی برای نوع مولکولی A ارائه دهیم. این کار، اگر بتوان واکنش را توسط یک مختصه واکنش تنها، q ، توصیف کرد تا حد زیادی ساده است.

تصویر طرحواری از "سطح" انرژی پتانسیل، برای این واکنش را در شکل ۷-۸ مشاهده می کنید. حالت فعال شده، واقع در موضع $q = q^*$. سطح تقسیم کننده مناسبی در جداسازی نوع A از نوع B به دست می دهد. یعنی، $q < q^*$ ناظر بر نوع A و $q > q^*$ ناظر بر نوع B است. (در حالت خیلی کلی، باید قاعده ای را اتخاذ کرد که بنابر آن یک نوع مشخص یا ترکیبی از انواع متناظر

با یک ناحیه در فضای فاز است. قاعده خاصی که اختیار شده است باید به معیارها و ضوابط تجربی وابسته باشد که در فرق‌گذاری انواع شیمیایی به‌کار می‌روند. به این قرار، باید بنویسیم

$$n_A(t) = H_A[q(t)]$$

که در آن

$$H_A[z] = \begin{cases} 1 & z < q^* \\ 0 & z > q^* \end{cases}$$

با توجه به اینکه

$$\langle H_A \rangle = x_A = \langle c_A \rangle / (\langle c_A \rangle + \langle c_B \rangle)$$

و

$$\langle H_A^* \rangle = \langle H_A \rangle = x_A$$

بدین ترتیب

$$\begin{aligned} \langle (\delta H_A)^* \rangle &= x_A(1 - x_A) \\ &\equiv x_A x_B \end{aligned}$$

تمرین ۵-۸ درستی نتیجه‌گیرهای فوق را تحقیق کنید.

حال، بنا بر قضیه افت‌وخیز اتلاف، داریم

$$\exp(-t/\tau_{rxn}) = (x_A x_B)^{-1} [\langle H_A(\circ) H_A(t) \rangle - x_A^2]$$

برای تحلیل پیامدهای این رابطه، نسبت به زمان مشتق می‌گیریم و می‌رسیم به

$$\tau_{rxn}^{-1} \exp(-t/\tau_{rxn}) = -(x_A x_B)^{-1} \langle H_A(\circ) \dot{H}_A(t) \rangle$$

که در آن علامت نقطه نشانگر مشتق نسبت به زمان است. از آنجا که

$$\langle A(t) A(t') \rangle = \langle A(\circ) A(t' - t) \rangle = \langle A(t - t') A(\circ) \rangle$$

لذا داریم

$$-\langle H_A(\circ)\dot{H}_A(t) \rangle = \langle \dot{H}_A(\circ)H_A(t) \rangle$$

تمرین ۸-۶ این نتیجه را به دست آورید.

به علاوه

$$\dot{H}_A[q] = \dot{q} \frac{d}{dq} H_A[q] = -\dot{q} \delta(q - q^*)$$

بنابراین داریم

$$\begin{aligned} -\langle H_A(\circ)\dot{H}_A(t) \rangle &= -\langle \dot{q}(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] H_A[q(t)] \rangle \\ &= \langle \dot{q}(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] H_B[q(t)] \rangle \end{aligned}$$

که در آن تساوی دوم از عبارتهای

$$\begin{aligned} H_B[z] &= 1 - H_A[z] = 1, & z > q^* \\ &= 0, & z < q^* \end{aligned}$$

و از این حقیقت به دست آمده است که

$$\langle \dot{q}(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] \rangle = 0$$

این نتیجه اخیر به آن سبب درست است که سرعت یک تابع برداری فرد و توزیع هنگرد تعادل سرعتها زوج، و با پیکربندیها ناهمبسته است. با ترکیب این معادله‌ها داریم

$$\tau_{rxn}^{-1} \exp(-t/\tau_{rxn}) = (x_A x_B)^{-1} \langle v(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] H_B[q(t)] \rangle$$

که در آن $v(\circ) = \dot{q}(\circ)$.

ولی، این تساوی همواره نمی‌تواند صادق باشد. سمت چپ یک جمله نمایی ساده است. سمت راست یک شار میانگین متقاطع با "سطح"، در $q = q^*$ ، است به شرطی که مسیر در حالت B

خاتمه یابد. برای مدت زمانهای کوتاه، انتظار رفتار گذرا می رود که نباید با فروافت ماکروسکوپیکی نمایی متناظر باشد. این امر به معنای بطلان فرضیه رگرسیون نیست. در عوض، قوانین آهنگ پدیدارشناختی که اتخاذ کرده ایم، فقط می توانند پس از رشد زمانی دانه گذاری صادق باشد. به بیان دیگر، پدیدارشناختی فقط در مقیاسی زمانی می تواند درست باشد که واهلش گذاری کوتاه مدت را از هم تفکیک نکند. در این مقیاس زمانی، Δt را مدت زمان کوتاهی می گیریم یعنی

$$\Delta t \ll \tau_{rxn}$$

اما، در عین حال

$$\Delta t \gg \tau_{مولکول}$$

که در آن، $\tau_{مولکول}$ زمان رفتار گذرا برای واهلش است. در خلال چنین زمانهایی $\exp(-\Delta t/\tau_{rxn}) \approx 1$ و می رسیم به

$$\tau_{rxn}^{-1} = (x_A x_B)^{-1} \langle v(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] H_B[q(\Delta t)] \rangle$$

یا

$$k_{BA} = x_A^{-1} \langle v(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] H_B[q(\Delta t)] \rangle$$

برای نمایش رفتار گذرای که توصیف کردیم، می نویسیم

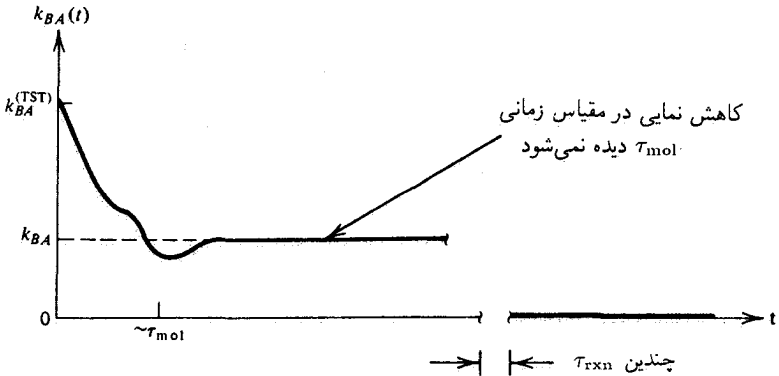
$$k_{BA}(t) = x_A^{-1} \langle v(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] H_B[q(t)] \rangle$$

تمرین ۷-۸ نشان دهید

$$k_{BA}(\circ) = (1/2x_A) \langle |v| \rangle \langle \delta(q - q^*) \rangle$$

و ثابت کنید که این آهنگ نهایی، دقیقاً آهنگ تقریب نظریه حالت گذاری

$$k_{BA}^{(TST)} = (1/x_A) \langle v(\circ) \delta[q(\circ) - q^*] H_B^{(TST)}[q(t)] \rangle$$



شکل ۸-۸ تابع همبستگی شار واکنشی.

است، که در آن

$$H_B^{(TST)}[q(t)] = 1, \quad v(\circ) > \circ$$

$$= \circ, \quad v(\circ) < \circ$$

به بیان دیگر، نظریهٔ حالت گذار بر این فرض استوار است که همهٔ مسیرهایی که از حالت گذار به سوی ناحیهٔ B آغاز می‌شوند، واقعاً هم در مدتی طولانی، در ناحیهٔ B خاتمه می‌یابند. به همین ترتیب، مسیرهایی که در آنها $q(\circ) = q^*$ و $\dot{q}(\circ) < \circ$ ، به ناحیهٔ B نخواهند رفت. این فرض در صورتی صحیح درمی‌آید که هیچ مسیری بعد از مدتی کوتاه حالت گذار را دوباره قطع نمی‌کند. ■

در این صورت، $k_{AB}(t)$ ، مطابق شکل ۸-۸ است.

مدل پدیدارشناختی، هرگاه به معنای واقعی کلمه همهٔ زمانها منظور شود، چنان عمل می‌کند که گویی واکنش آنی است. اما، یک واکنش به مجرد آغاز، در یک دورهٔ زمانی محدود صورت می‌پذیرد، و مشاهده‌هایی که در مدت زمان کوتاه واکنش انجام گرفته‌اند، می‌توانند شاهد انحراف از پدیدارشناسی، به خصوص واهلش‌گذاری نموده شده در شکل ۸-۸، باشند.

در خاتمهٔ این مبحث، خاطر نشان می‌کنیم که اگر در یک مقیاس زمانی، $k_{BA}(t)$ یک جزء مسطح نداشته باشد، پس قانون آهنگی که در آن k_{BA} مقدار ثابتی است، توصیف معتبری از سینتیک شیمیایی به شمار نمی‌رود.

تمرین ۸-۸* نشان دهید که $k_{BA}^{(TST)} \geq k_{BA}(t)$ [راهنمایی: سهم مسیرهایی که سطح $q = q^*$ را مجدداً قطع می‌کنند، در $k_{BA}(t)$ بررسی کنید. تمرین ۷-۸ را ببینید]. ■

۴-۸ کاربرد دیگر: خودپختی

ماده حل شده‌ای را در نظر بگیرید که با غلظت بسیار پایین در یک حلال سیال وجود دارد. (حتی معدودی مولکول علامت‌دار حلال را می‌توان ماده حل شده تلقی کرد.) $n(\mathbf{r}, t)$ را چگالی عدم تعادل حل شده در موضع \mathbf{r} در زمان t می‌گیریم. یعنی

$$n(\mathbf{r}, t) = \bar{\rho}(\mathbf{r}, t)$$

که در آن $\rho(\mathbf{r}, t)$ چگالی لحظه‌ای در موضع \mathbf{r} است.

تمرین ۹-۸* نشان دهید

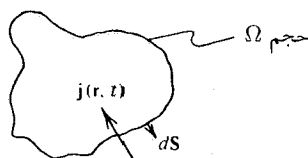
$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)]$$

که در آن $\mathbf{r}_j(t)$ موضع زامین مولکول حل شده در زمان t ، و $\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)]$ تابع دلتای دیراک سه‌بعدی است که به استثنای حالت $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j(t)$ ، صفر است. ■

چگالی در ناحیه‌ای از سیال نسبت به زمان تغییر می‌کند و علت آن هم ورود و خروج ذرات به و از آن ناحیه است. با همه اینها، با چشمپوشی از واکنش شیمیایی، مولکولها نه می‌توانند به وجود آیند یا از بین بروند، به عبارت دیگر، تعداد کل مولکولهای حل شده در کل سیستم مقداری ثابت است. این پایستگی به یک معادله پیوستگی منجر می‌شود

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$$

که در آن $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ شار متوسط عدم تعادل ذرات حل شده در موضع \mathbf{r} در زمان t است. برای دستیابی به معادله پیوستگی، یک حجم دلخواه Ω در داخل سیستم را در نظر می‌گیریم (شکل ۹-۸). تعداد کل ذرات حل شده در داخل این حجم، عبارت است از



شکل ۹-۸ شارش به داخل یک حجم.

$$\bar{N}_\Omega(t) = \int_\Omega d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t)$$

نظر به اینکه جریان جرم تنها سازوکار تغییردهنده $N_\Omega(t)$ است، داریم

$$d\bar{N}_\Omega/dt = - \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = - \int_\Omega d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$$

که در آن انتگرال اولی روی سطح S ، که حجم را احاطه کرده، گرفته شده است و علت ظهور علامت منها، مثبت بودن $\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$ هنگام جریان به خارج است. همچنین داریم

$$d\bar{N}_\Omega/dt = \int_\Omega d\mathbf{r} \partial n(\mathbf{r}, t)/\partial t$$

بنابراین

$$0 = \int_\Omega d\mathbf{r} [\partial n(\mathbf{r}, t)/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)]$$

این معادله باید برای هر حجم Ω صادق باشد. در نتیجه، زیر انتگرال باید به ازای همه مقادیر \mathbf{r} صفر شود. با صفر قرار دادن عبارت زیرانتگرال، معادله پیوستگی به دست می آید.

تمرین ۸-۱۰* متغیری دینامیکی را مشخص کنید که میانگین عدم تعادل آن $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ باشد. نشان دهید که می توان معادله پیوستگی را مستقیماً از تابع دلتای $\rho(\mathbf{r}, t)$ به دست آورد. در خصوص رابطه بین معادله پیوستگی و معادله $\dot{H}_A[q] = -\dot{q}\delta(q - \bar{q})$ که در آزمایش فرایند فعال شده به آن برخوردیم، بحث کنید

مکانیسم ترمودینامیکی ماکروسکوپیکی مربوط به حرکت جرم یک گرادیان پتانسیل شیمیایی یا به بیان هم ارز آن، مربوط به یک محلول رقیق، عبارت است از یک گرادیان غلظت حل شده. به این ترتیب، یک رابطه پدیدارشناختی معقول عبارت است از

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla n(\mathbf{r}, t)$$

که در آن D را ثابت خودبخشی می گویند. این رابطه، قانون فیک خوانده می شود. با ترکیب این معادله با معادله پیوستگی، می رسیم به

$$\partial n(\mathbf{r}, t)/\partial t = D\nabla^2 n(\mathbf{r}, t)$$

که این عبارت نیز قانون فیک نام دارد.

جوابهای این معادله دیفرانسیل جزئی چگونگی واهلش داشتن گرادیانهای غلظت برحسب یک پارامتر، یعنی ثابت پخش، را تشریح می‌کنند. حال برای پی بردن به چگونگی ارتباط این ضریب تراوری به دینامیک میکروسکوپیکی، تابع همبستگی را در نظر می‌گیریم

$$C(\mathbf{r}, t) = \langle \delta\rho(\mathbf{r}, t) \delta\rho(\mathbf{0}, 0) \rangle$$

بنابر فرضیه رگرسیون انزاگر، $C(\mathbf{r}, t)$ و $n(\mathbf{r}, t)$ از معادله واحدی پیروی می‌کنند، یعنی

$$\partial C(\mathbf{r}, t) / \partial t = D \nabla^2 C(\mathbf{r}, t)$$

اما توجه داشته باشید که $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{0}, 0) \rangle$ متناسب است با

توزیع احتمال شرطی که عبارت است از یک ذره حل شده در \mathbf{r} در زمان $t = P(\mathbf{r}, t)$

با فرض اینکه این ذره در زمان صفر در مبدأ بوده است.

تمرین ۸-۱۱* این تناسب را توضیح دهید.

در نتیجه

$$\partial P(\mathbf{r}, t) / \partial t = D \nabla^2 P(\mathbf{r}, t)$$

از آنجا که $P(\mathbf{r}, t)$ یا $C(\mathbf{r}, t)$ در سطح مولکولی خوش تعریف است، این معادلات دیفرانسیل، ارتباط بین ثابت خودپختی، D ، و دینامیک میکروسکوپیکی را تأمین می‌کنند. البته، در مورد معادلاتی چون $\partial C / \partial t = D \nabla^2 c$ ناممکن است که در همه زمانها یا وردهای فضایی صحیح باشند. خطا در این معادله، ناشی از نارساییهای قانون فیک است. برای ادامه تحلیل، معادله زیر را بررسی می‌کنیم

$$\Delta R^2(t) = \langle |\mathbf{r}_1(t) - \mathbf{r}_1(0)|^2 \rangle$$

این معادله، جابه‌جایی میانگین مربعی یک مولکول حل شده نشاندار در یک زمان t است واضح است که داریم

$$\Delta R^2(t) = \int d\mathbf{r} r^2 P(\mathbf{r}, t)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta R^{\nu}(t) &= \int dr r^{\nu} \partial P(\mathbf{r}, t) / \partial t \\ &= \int dr r^{\nu} D \nabla^{\nu} P(\mathbf{r}, t) \\ &= \epsilon \int d\mathbf{r} D P(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

که در آن، تساوی آخر از طریق دوبار انتگرال‌گیری جزء به جزء به دست آمده است.

تمرین ۸-۱۲ درستی این نتیجه را تحقیق کنید. [راهنمایی: توجه کنید که در مختصات دکارتی داریم: $r^{\nu} = x^{\nu} + y^{\nu} + z^{\nu}$ و جمله‌های کرانه‌ای را نادیده بگیرید (چرا این کار ممکن است؟)]. ■

نظر به اینکه $P(\mathbf{r}, t)$ برای همهٔ زمانها بهنجار است، داریم

$$\frac{d}{dt} \Delta R^{\nu}(t) = \epsilon D$$

یا

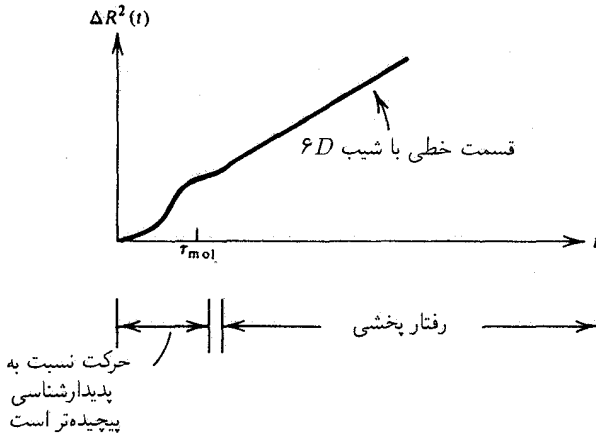
$$\Delta R^{\nu}(t) = \epsilon D t$$

این فرمول (که ابتدا اینشتین آن را به دست آورد)، معنای فیزیکی ثابت پخش را روشن می‌کند. اما، فقط پس از یک زمان گذرای اولیه [شبهه به زمانی که طول می‌کشد که $k_{BA}(t)$ در قسمت مسطح منحنی واهلش داشته باشد]، صادق است.

به تفاوت بین حرکت پخشی و حرکت لختی توجه کنید. در حرکت پخشی، $\Delta R^{\nu}(t) \propto t$ در حالی که در رفتار لختی: $\Delta R(t) = (سرعت) \cdot t$ یا

$$[\Delta R(t)]_{\text{لختی}} \propto t$$

به بیان دیگر، برای زمانهای طولانی، هنگامی که ذره به طریق لختی حرکت می‌کند، در واحد زمان نسبت به حرکت پخشی، بسیار بیشتر به پیش می‌رود. علت این امر آن است که حرکت پخشی بسیار شبیه به قدم‌زدن کاتوره‌ای است که در آن به ذره از جانب نیروهای افت‌وخیزکنندهٔ کاتوره‌ای، ناشی از محیط پیرامونش، ضربه وارد می‌آید. (این نکته در بخش ۸-۸ در آنجا مدلی توصیف می‌شود برای حرکت ذره‌ای که تحت تأثیر چنین نیروهای افت‌وخیزکننده‌ای است، بهتر روشن خواهد



شد). ولی در رژیم لختی، ذره با همسایه‌هایش مواجه نمی‌شود، و بی‌توجه به جهت اولیه حرکتش، آزادانه حرکت می‌کند. برای آنکه یک نیرو جهت سرعت اولیه یک ذره را تغییر دهد، مدت زمان محدودی باید سپری شود (یعنی، مشتق زمانی سرعت با نیروی $F = ma$ متناسب است). بدینسان، در خلال مدت زمانهای کوتاه، حرکت همبسته یک ذره در یک شاره لختی خواهد بود. زمان لازم برای واهلش رژیم لختی زمانی است که طول می‌کشد تا رژیم پخشی غلبه پیدا کند. نمایش رفتاری را که هم اکنون توصیف کردیم، در شکل ۸-۱۰ مشاهده می‌کنید. در خاتمه این تحلیل، توجه کنید که

$$r_1(t) - r_1(0) = \int_0^t dt' v(t')$$

که در آن سرعت یک حل‌شده نشاندار است. یعنی، $dr_1/dt = v$ به این ترتیب

$$\Delta R^2(t) = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle v(t') \cdot v(t'') \rangle$$

در نتیجه

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta R^2(t) &= 2 \langle v(t) \cdot [r_1(t) - r_1(0)] \rangle \\ &= 2 \langle v(0) \cdot [r_1(0) - r_1(-t)] \rangle \\ &= 2 \int_{-t}^0 \langle v(0) \cdot v(t') \rangle dt' \end{aligned}$$

که در آن، در تساوی دوم مبدأ زمان را عوض کرده‌ایم. [به‌خاطر داشته باشید که در یک سیستم ساکن: $\langle A(t)B(t') \rangle = \langle A(t+t'')B(t'+t'') \rangle$] به‌علاوه، چون $\langle A(t)A(t') \rangle = C(t-t') = C(t'-t)$ می‌توان تساوی آخر را به این صورت هم نوشت

$$\frac{d}{dt} \Delta R^{\nu}(t) = 2 \int_0^t dt' \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle$$

نظر به اینکه سمت چپ در حد مقدار بزرگ t به ϵD میل می‌کند، معلوم می‌شود که

$$D = (1/3) \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$$

این معادله، ضریب ترابری را به یک انتگرال تابع خودهمبستگی ربط می‌دهد. چنین روابطی را فرمولهای گرین-کوبو می‌گویند. واپسین حرف در این بحث به زمان واهلش سرعت، τ واهلش، معطوف است که می‌توان آن را به‌صورت زیر تعریف کرد:

$$\tau_{\text{واهلش}} = \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle / \langle v^2 \rangle$$

واضح است که

$$\tau_{\text{واهلش}} = \beta m D$$

واهلش τ معنای فیزیکی زمانی را می‌دهد که برای غالب آمدن رژیم پخشی بر حرکت سپری می‌شود، و آن زمانی است که توزیعهای سرعت عدم تعادل برای واهلش به تعادل نیاز دارند. به عبارت دیگر، $\beta m D$ زمانی است که در شکل ۸-۱۰ به صورت مولکول τ مشخص شده است.

تمرین ۸-۱۳ یکی از تقریبهای ساده برای تابع همبستگی سرعت این است که واهلش آن را نمایی تلقی کنیم

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle \approx \langle v^2 \rangle e^{-t/\tau}$$

با استفاده از این تقریب، $\Delta R^{\nu}(t)$ را محاسبه کنید. [راهنمایی: بهتر است ابتدا $d\Delta R^{\nu}(t)/dt$ را محاسبه کنید.] به اعتبار نتیجه به‌دست آمده نموداری ترسیم کنید و نشان دهید که $\Delta R^{\nu}(t)$ پس از سپری شدن مدت زمانی از مرتبه τ ، از رفتار غیرپخشی به رفتار پخشی تغییر می‌کند. سرانجام،

بنابر حقایق تجربی ثابت خودپخشی برای اکثر مایعات در حدود $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ است. از این مقدار برای برآورد اندازه τ بهره گیرید. (لازم می شود که دما، و جرم نوعی برای مولکول را مشخص کنید.)

۵-۸ قضیه افت و خیز اتلاف

حال می خواهیم بینیم چگونه می توان فرضیه رگرسیون انزاگر را از اصول مکانیک آماری استنتاج کرد. توجه خود را به سیستمهای کلاسیکی معطوف می کنیم، هر چند که همین بررسی برای حالت مکانیک کوانتومی چندان دشوار نیست. تحلیلی که در زیر می کنیم، روایت ساده شده ای است از نظریه پاسخ خطی - نظریه ناظر بر سیستمهایی که جابه جایی آنها نسبت به وضعیت تعادل، ضعیف است. نتیجه ای اصلی که به دست می آوریم، عبارت است از یک عبارت تابع همبستگی برای $\bar{A}(t)$ که تعبیری از قضیه افت و خیز اتلاف به شمار می آید.

هامیلتونی مربوط به این سیستم، چنانچه ناآشفته باشد، \mathcal{H} است، و میانگین تعادلی یک متغیر دینامیکی $A(r^N, p^N)$ به این صورت درمی آید

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int dr^N dp^N e^{-\beta \mathcal{H}(r^N, p^N)} A(r^N, p^N) / \int dr^N dp^N e^{-\beta \mathcal{H}} \\ &= \text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}} A / \text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned}$$

که در آن، تساوی دوم "رد کلاسیکی" را می دهد، که به عبارت ساده، بیان اختصاری انتگرال روی متغیرهای فضای فاز r^N, p^N است. اما، در زمان $t = 0$ ، سیستم در وضعیت تعادل نیست، و باید دید که هرگاه سیستم ناآشفته بماند و امکان واهلش به تعادل را داشته باشد، چگونه $\bar{A}(t)$ عدم تعادل به $\langle A \rangle$ واهلش پیدا نمی کند. مشخص کردن این واهلش به روشی کلی دشوار است. با این همه، هرگاه انحراف از تعادل چندان بزرگ نباشد، تحلیل مطلب سراسرت و آسان خواهد بود. ابتدا، بهتر است فرض کنیم که سیستم در نتیجه اعمال اختلالی، به صورت زیر، به حالت عدم تعادلش درآمده است

$$\Delta \mathcal{H} = -f A$$

که در آن f میدان اعمال شده ای است که با A جفت می شود [مثلاً، f می تواند میدان الکتریکی باشد که با گشتاورهای دوقطبی مولکولهای سیستم جفت می شود که در آن صورت A دوقطبی کل، یا قطبش کل سیستم است]. حالتی را بررسی خواهیم کرد که این اختلال در گذشته دور اعمال شده باشد، و تا $t = 0$ که قطع می شود، برقرار بوده است. به این قرار، سیستم چنان مهیا شده

است که توزیع عدم تعادل اولیه، $t = 0$ ، در فضای فاز، هنگامی که میدان برقرار است، توزیع تعادل است. یعنی

$$F(r^N p^N) \propto e^{-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})}$$

در نتیجه، مقدار اولیه $\bar{A}(t)$ به این قرار می‌شود

$$\bar{A}(0) = \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})} A / \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})}$$

با دخالت زمان، $\bar{A}(t)$ بنا بر فرمول $\bar{A}(t) = \text{Tr} F A(t)$ تغییر می‌کند، یعنی

$$\bar{A}(t) = \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})} A(t) / \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})}$$

که در آن $A(t) = A(t; r^N, p^N)$ ، مقدار A در زمان t به شرط معلوم بودن نقطه فضای فاز اولیه، $r^N p^N$ ، است، و هامیلتونی ناظر بر دینامیکی که $A(0)$ را به $A(t)$ تغییر می‌دهد، عبارت است از \mathcal{H} (نه $\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H}$)، زیرا $\Delta\mathcal{H}$ در $t = 0$ حذف شده است). نظر به اینکه انحرافهای $A(t)$ نسبت به $\langle A \rangle$ ناشی از $\Delta\mathcal{H}$ است، و از آنجا که در ابتدا تصریح کرده‌ایم انحرافها را کوچک فرض خواهیم کرد، $\bar{A}(t)$ به صورت یک سری، برحسب ترتیب $\Delta\mathcal{H}$ بسط می‌دهیم. این بسط عبارت است از

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) = & \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} (1 - \beta\Delta\mathcal{H} + \dots) \\ & \times A(t)] / \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} (1 - \beta\Delta\mathcal{H} + \dots)] \end{aligned}$$

{ در این مرحله است که تحلیل کوانتوم مکانیکی تفاوت می‌کند، زیرا در این صورت \mathcal{H} و $\Delta\mathcal{H}$ عملگرهایی خواهند بود که به طور کلی جابه‌جا نمی‌شوند، و بسط $\exp[-\beta(\mathcal{H} + \Delta\mathcal{H})]$ به دشواری صورت می‌گیرد. حل این مسئله را به عنوان یک تمرین به خواننده محول می‌کنیم.} با ضرب کردن همه جملات بسط، و گردآوری کلیه مرتبه‌های خطی برحسب $\Delta\mathcal{H}$ ، داریم

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) = & \text{Tr}\{e^{-\beta\mathcal{H}} [A(t) - (\beta\Delta\mathcal{H})A(t) \\ & + A(t)\text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}} (\beta\Delta\mathcal{H}) / \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}}]\} / \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}} \\ & + O((\beta\Delta\mathcal{H})^2) \\ = & \langle A \rangle - \beta[\langle \Delta\mathcal{H} A(t) \rangle - \langle A \rangle \langle \Delta\mathcal{H} \rangle] \\ & + O((\beta\Delta\mathcal{H})^2) \end{aligned}$$

که تساوی دوم با توجه به این واقعیت به دست آمده است که به سبب ساکن بودن یک هنگرد تعادل، متوسط یک متغیر طی هر مدت زمانی، مستقل از زمان (یعنی، $\langle A \rangle = \langle A(t) \rangle$) است. توجه کنید که در راه سیدن به این بسط، فرض به خصوصی در این باره به جا نیاورده‌ایم که تابع $A(t) = A(t; r^N, p^N)$ چگونه در طی زمان از مقدار اولیه‌اش، که در نقطه فضای فاز اولیه r^N, p^N ارزیابی می‌شود، تحول پیدا می‌کند. اما فرض می‌کنیم که مقدار میانگین (یعنی، مقدار مشاهده‌شده) آن به صورت تابعی از زمان، یک تابع خوش رفتار از توزیع اولیه نقاط فضای فاز است، به شرطی که توزیع به توزیع تعادل نزدیک باشد. سرانجام، این تحلیل را از طریق قرار دادن عبارت مربوط به $\Delta \mathcal{H}$ ، به پایان می‌بریم. می‌رسیم به

$$\Delta \bar{A}(t) = \beta f \langle \delta A(\circ) \delta A(t) \rangle + O(f^2)$$

که در آن $\Delta \bar{A}(t) = \bar{A}(t) - \langle A \rangle$ ، و $\delta A(t)$ افت و خیز خودبه‌خودی و لحظه‌ای در زمان t ، یعنی، $A(t) - \langle A \rangle$ است. توجه کنید که به سبب وجود مرتبه خطی، داریم

$$\Delta \bar{A}(\circ) = \beta f \langle (\delta A)^2 \rangle$$

از این رو معادله درون کادر دقیقاً همان گزاره‌ای است که در بخش ۸-۲ به عنوان فرضیه رگرسیون ارائه شده است.

همچنین می‌توان یک $\Delta \mathcal{H}$ به شکل زیر را در نظر گرفت

$$\Delta \mathcal{H} = - \sum_i f_i A_i$$

یک مثال مهم در این خصوص عبارت است از میدان پتانسیل خارجی وابسته به فضای خارجی، $\Phi_{\text{خارجی}}(\mathbf{r})$ ، که در \mathbf{r} با چگالی ذره، $\rho(\mathbf{r})$ ، جفت می‌شود؛ یعنی

$$\Delta \mathcal{H} = \int d\mathbf{r} \Phi_{\text{خارجی}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$$

در این مثال، شاخص پایین i ، نشانه نقاط در فضا هستند؛ یعنی، رابطه‌های $\Phi_{\text{خارجی}}(\mathbf{r}) \leftrightarrow f_i$ و $\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow A_i$ را برقرار می‌کنیم. با تحلیل این حالت، می‌رسیم به

$$\Delta \bar{A}_j(t) = \beta \sum_i f_i \langle \delta A_i(\circ) \delta A_j(t) \rangle + O(f^2)$$

تمرین ۸-۱۴ این نتیجه را به دست آورید.

تمرین ۸-۱۵ با استفاده از این نتیجه، درستی کاربرد قانون فیک برای تحلیل تابع همبستگی چگالی-چگالی را تحقیق کنید.

در پایان این بخش، بجاست خاطر نشان کنیم که برخی دانشمندان اصطلاح "قضیه افت وخیز اتلاف" را برای رابطه‌ای به کار می‌برند که با رابطه درون کادر هم‌ارز است، اما ظاهرش اندکی با آن تفاوت دارد. در واقع هم، در این مرحله فقط نشان دادیم که واهلش $\Delta \bar{A}(t)$ به همبستگیهای بین افت وخیزهای خودبه‌خودی در زمانهای مختلف ربط پیدا می‌کند. برقراری و تثبیت ارتباط این واهلش با آهنگ اتلاف انرژی در یک سیستم ماکروسکوپیکی را هنوز اثبات نکرده‌ایم. نشان دادن این امر به اندکی تحلیل بیشتر نیاز دارد که در دو بخش بعدی ارائه می‌شود.

۸-۶ توابع پاسخ

قضیه افت وخیز اتلاف، واهلش یک حالت عدم تعادل آماده را با دینامیک میکروسکوپیکی خودبه‌خودی یک سیستم تعادل مربوط می‌کند. چنان‌که از استنتاج آن برمی‌آید، این قضیه در یک رژیم خطی - یعنی، برای جابه‌جاییهای نه چندان دور از تعادل، صادق است. در قلمرو این رژیم، نتیجه قضیه افت وخیز اتلاف را می‌توان بسیار کلی‌تر از آن به کار گرفت که از حالت اثبات خاصش ممکن است برآید. این نکته را می‌توان با ارائه مفهوم یک تابع پاسخ درک کرد. اختلال وابسته به زمانی را فرض کنید که در آن آشفتگی اعمال شده خارجی، $f(t)$ ، با یک متغیر دینامیکی، A ، جفت می‌شود. در رژیم خطی، $\Delta \bar{A}(t; f)$

$$\Delta \bar{A}(t; \lambda f) = \lambda \Delta \bar{A}(t; f)$$

صدق می‌کند و کلی‌ترین شکل سازگار با این شرط، عبارت است از

$$\Delta \bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t, t') f(t') + O(f^2)$$

در اینجا، $\chi(t, t')$ تابع پاسخ است. این تابع را گاهی پذیرفتاری تعمیم‌یافته نیز می‌نامند، و یکی از خواص سیستم تعادل در غیاب $f(t)$ است. شاید بتوان این مطلب را با نگاهی به ارتباط بین $\Delta \bar{A}(t)$ و $f(t')$ ، به صورت نخستین جمله در یک سری تیلور بهتر فهمید. در حالت خاص، $\Delta \bar{A}(t)$ به تابع $f(t)$ بستگی دارد. یعنی، گفته می‌شود $\Delta \bar{A}(t)$ تابعک $f(t)$ است. پس می‌توان

$f(t)$ را در هر نقطه در زمان به عنوان یک متغیر دیگر تلقی کرد. هرگاه همه $f(t)$ ها صفر باشند، آنگاه $\Delta \bar{A}(t) = 0$ ، زیرا در آن صورت سیستم در وضعیت تعادل است. بنابراین، نخستین جمله ناصفر در یک سری تیلور به ازای $\Delta \bar{A}(t)$ که برحسب توانهای $f(t)$ مرتب شده، عبارت است از

$$\sum_i [\partial \Delta \bar{A}(t) / \partial f(t_i)]_0 f(t_i)$$

که در آن شاخص پایین صفر نشان می دهد که مقدار مشتق به ازای $f(t) = 0$ تعیین می شود، و مجموع یابی روی نقاط زمانی، t_i ، انجام می گیرد. البته، این نقاط یک پیوستار را تشکیل می دهند، و مجموع یابی به دقت یک انتگرال است. در این حد پیوستگی، مشتق جزئی به چیزی که مشتق تابعی یا (وردشی) گفته می شود، و آن را با $\delta \Delta \bar{A}(t) / \delta f(t')$ نشان می دهند، تبدیل می شود. آهنگ تغییر از تغییر $f(t')$ در نقطه زمانی t' ناشی می شود. به این ترتیب، $\chi(t, t')$ آهنگ تغییرات $\Delta \bar{A}(t)$ در هنگامی است که سیستم از طریق یک آشفتگی خارجی در زمان t' مختل شده است. یکی از روشهای دیگر برای تبیین این ایده، بر پایه منظور کردن یک آشفتگی ضربه ای استوار است. یعنی $f(t)$ را فقط یک بار، در $t = t_0$ ، اعمال می کنیم

$$f(t) = f_0 \delta(t - t_0)$$

با جایگذاری $f(t)$ در $\Delta \bar{A}(t; f)$ داریم

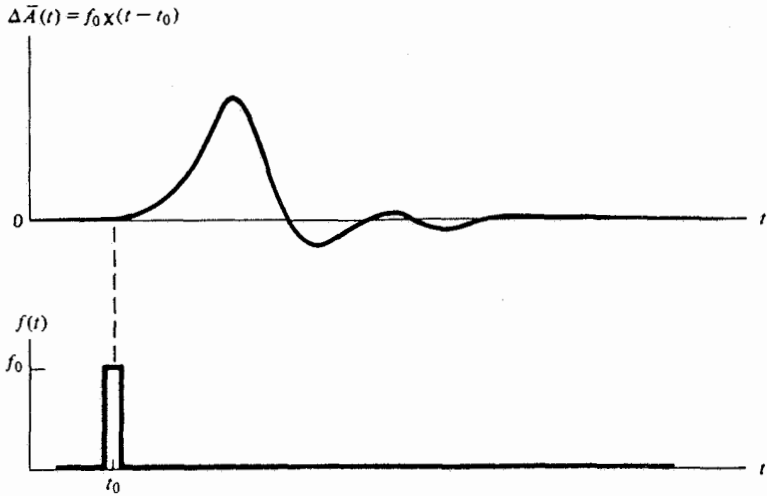
$$\Delta \bar{A}(t) = f_0 \chi(t, t_0) + O(f_0^2)$$

بنابراین، هرگاه اختلال یک ضربه باشد، تابع پاسخ عبارت است از $\Delta \bar{A}(t)$. تمامی پاسخهای دیگر را می توان به صورت ترکیبهای خطی این حالت خاص تعبیر کرد. دو خاصیت $\chi(t, t')$ از ملاحظات فیزیکی حاصل می شوند. اولاً، چون $\chi(t, t')$ تابعی از سیستم تعادل مختل نشده است

$$\chi(t, t') = \chi(t - t')$$

یعنی، پاسخ فقط بستگی دارد به جابه جایی زمانی از وقتی که آشفتگی اعمال شده است و نه به زمان مطلق. ثانیاً تا وقتی که اعمال آشفتگی پایان نیافته است، سیستم نمی تواند پاسخ بدهد. یعنی

$$\chi(t - t') = 0, \quad t - t' \leq 0$$



شکل ۸-۱۱ پاسخ به یک ضربه.

این خاصیت را علیت می‌گویند. در شکل ۸-۱۱، طرحوار رفتاری را که توصیف کردیم مشاهده می‌کنید.

اکنون می‌خواهیم $\chi(t - t')$ را برحسب دینامیک ذاتی سیستم بیان کنیم. $\chi(t - t')$ از $f(t)$ مستقل است، و ما مختاریم شکل $f(t)$ را به هر ترتیبی برگزینیم که تحلیل سهل شود. از این رو، می‌نویسیم

$$f(t) = f, \quad t < 0 \\ = 0 \quad t \geq 0$$

یعنی، سیستم در وضعیت تعادل، با هامیلتونی $\mathcal{H} - fA$ آماده می‌شود، و در این صورت در زمان صفر، $f(t)$ را قطع می‌کنیم، و سیستم به حالت تعادل با هامیلتونی \mathcal{H} واهلش می‌کند. این امر دقیقاً آزمایشی است که در بخش قبلی بررسی کردیم. در آنجا پی بردیم

$$\Delta \bar{A}(t) = \beta f \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle + O(f^2)$$

حال می‌خواهیم ببینیم که نتیجه برحسب $\chi(t - t')$ چگونه است. چون $f(t')$ به ازای $t' > 0$ صفر است، داریم

$$\Delta \bar{A}(t) = f \int_{-\infty}^0 dt' \chi(t - t')$$

با تغییر دادن متغیر عبارت زیر انتگرال به $t - t'$ ، داریم

$$\Delta \bar{A}(t) = f \int_t^{\infty} dt' \chi(t')$$

از طریق مقایسه با نتیجه حاصل از قضیه افت و خیز اتلاف، و با توجه به اینکه $\chi(t - t')$ به ازای $t < t'$ صفر است، داریم

$$\chi(t) = -\beta \frac{d}{dt} \langle \delta A(\circ) \delta A(t) \rangle, \quad t > \circ$$

$$= \circ, \quad t < \circ$$

این فرمول رفتار کلی یک سیستم عدم تعادل در رژیم خطی را به همبستگیهای بین افت و خیزهای خودبه خودی در زمانهای مختلف، به طوری که در سیستم تعادل رخ می دهد، مربوط می کند.

تمرین ۸-۱۶ یک آزمایش ضربه ای را در نظر بگیرید که در آن

$$f(t) = \circ, \quad t < t_1$$

$$= f, \quad t_1 < t < t_2$$

$$= \circ, \quad t > t_2$$

و فرض کنید

$$\langle \delta A(\circ) \delta A(t) \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle \exp(-t/\tau)$$

طرحی از $\Delta \bar{A}(t)$ را به صورت تابعی از زمان محاسبه و تغییرات آن را ترسیم کنید. به طور جداگانه حالت هایی را در نظر بگیرید که در آن $\tau \ll t_2 - t_1$ و $\tau \gg t_2 - t_1$. همچنین، انرژی جذب شده، یعنی انتگرال زیر، را محاسبه کنید

$$-\int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) \bar{A}(t)$$

۸-۷ جاذب

از رده های مهم آزمایش، بررسی جذب انرژی در هنگامی است که یک سیستم توسط یک آشفتگی تک فام مختل می شود. یکی از مثالهای واضح، طیف نمایی استاندارد است (مثلاً جذب فروسرخ)

که در آن $f(t)$ با یک میدان الکتریکی نوسان متناظر و متغیر دینامیکی A ، دوقطبی کل یا قطبش ماده مورد آزمایش، است.

اختلال وابسته به زمان در انرژی عبارت است از $-f(t)A$ ، و آهنگ تغییر آن $-(df/dt)A$ است. بنابراین، انرژی کل جذب شده توسط سیستم در واحد زمان، در طی یک دوره مشاهده، عبارت است از

$$\text{abs} = -(\nu/T) \int_0^T dt \dot{f}(t) \bar{A}(t)$$

که T مدت زمان مشاهده است. به همین قیاس با توجه به اینکه اگر سهم یک میدان خارجی در \mathcal{H} عبارت باشد از $-fA$ ، به همان نتیجه می‌رسیم؛ در آن صورت، کار جزئی انجام شده روی سیستم، ناشی از تغییر \bar{A} ، برابر $f d\bar{A}$ خواهد بود. در واحد زمان، به کمیت $f d\bar{A}/dt$ خواهیم رسید. به این ترتیب

$$\begin{aligned} \text{abs} &= (\nu/T) \int_0^T dt f(t) (d\bar{A}/dt) \\ &= -(\nu/T) \int_0^T dt \dot{f}(t) \bar{A}(t) \end{aligned}$$

در تساوی دوم انتگرال‌گیری جزء به جزء انجام داده‌ایم و جمله مرزی را (که برای مقادیر بزرگ T چشم‌پوشیدنی است) نادیده گرفته‌ایم. برای یک آشفتگی تک‌فام با بسامد ω ، داریم

$$f(t) = \text{Re} f_\omega e^{-i\omega t}$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \text{abs} &= (\nu/T) \int_0^T dr [i\omega (f_\omega e^{-i\omega t} - f_\omega^* e^{i\omega t}) / 2 \bar{A}(t)] \\ &= (\nu/T) \int_0^T dt [i\omega (f_\omega e^{-i\omega t} - f_\omega^* e^{i\omega t}) / 2] \\ &\quad \times \left\{ \langle A \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t') f(t-t') + O(f^2) \right\} \end{aligned}$$

که در آن، در تساوی دوم برای $A(t)$ از فرمول پاسخ خطی استفاده کرده‌ایم و توجه کرده‌ایم که

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t-t') f(t') = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t') f(t-t')$$

اکنون، مدت زمانهای مشاهده‌ای را بررسی می‌کنیم که از یک دوره نوسان برای $f(t)$ بسیار طولانیترند؛ یعنی، $T \gg 2\pi/\omega$ به‌ازای این مدت زمانهای طولانی، داریم

$$\begin{aligned} (\omega/T) \int_0^T dt e^{i n \omega t} &= 1, \quad n = 0 \\ &= 0, \quad n \neq 0 \end{aligned}$$

تمرین ۱۷-۸ تحقیق کنید که در حقیقت این فرمول به‌ازای $\omega T \rightarrow \infty$ کاملاً صادق است. ■

با استفاده از نتیجه‌گیری بالا برای $\text{abs}(\omega)$ ، پس از بیان $f(t-t')$ برحسب جمله‌های $\exp[\pm i\omega(t-t')]$ و ضرب کردن تمامی جمله‌های انتگرالها، ملاحظه می‌شود که

$$\text{abs}(\omega) = (\omega |f_\omega|^2 / 2) \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(t) \sin(\omega t)$$

جمله‌های برحسب f را که بالاتر از مرتبه f^2 باشند، حذف کرده‌ایم.

تمرین ۱۸-۸ درستی این جواب را تحقیق کنید. ■

این معادله نشان می‌دهد که جذب با سینوس تبدیل فوریه تابع پاسخ متناسب است. قضیه افت‌وخیز اتلاف، بین $\chi(t)$ و مشتق $C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle$ رابطه برقرار می‌کند. به اعتبار این رابطه می‌توانیم بنویسیم

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(t) \sin(\omega t) &= -\beta \int_0^{\infty} dt [dC(t)/dt] \sin(\omega t) \\ &= \beta \omega \int_0^{\infty} dt C(t) \cos(\omega t) \end{aligned}$$

که در آن انتگرال جزء به جزء گرفته‌ایم. بنابراین، داریم

$$\text{abs}(\omega) = (\beta \omega^2 |f_\omega|^2 / 4) \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \cos(\omega t)$$

به این ترتیب، طیف جذب با تبدیل فوریه تابع خود همبستگی برای $\delta A(t)$ در سیستم تعادل متناسب است. این نتیجه یکی از تفسیرهای مهم طیف نمایی را فراهم می‌آورد، زیرا چگونگی ارتباط طیف را با دینامیک خودبه‌خودی در سیستم آشکار می‌کند.

به عنوان مثال، فرض می‌کنیم $A(t)$ از دینامیک نوسانگر هماهنگ ساده پیروی کند. یعنی

$$d^2 A(t)/dt^2 = -\omega_0^2 A(t)$$

که در آن ω_0 بسامد (زاویه‌ای) نوسانگر است. جواب این معادله خطی برحسب شرایط اولیه $A(0)$ و $\dot{A}(0)$ به آسانی به دست می‌آید، و نتیجه آن به رابطه زیر می‌انجامد

$$\langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle \cos(\omega_0 t)$$

تمرین ۸-۱۹ درستی این نتیجه را تحقیق کنید. [راهنمایی: باید توجه کرد که در مکانیک آماری کلاسیکی: $\langle \dot{A} \dot{A} \rangle = 0$.]

از انجام تبدیل فوریه، دو تابع دلتا، یکی در ω و دیگری در $-\omega_0$ ، به دست می‌آید. یعنی

$$\text{abs}(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_0), \quad \omega > 0$$

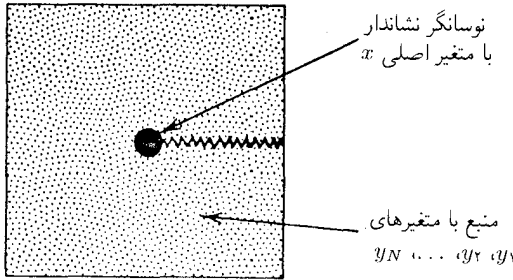
اگر در شرایط کلی‌تر، دینامیک A چنان رفتار می‌کرد که گویی A عضوی در یک سیستم از نوسانگرهای هماهنگ جفت شده است، در آن صورت $\text{abs}(\omega)$ با چگالی حالتها، یا غلظت مدهای بهنجار در سیستم با بسامد ω ، متناسب می‌بود.

از این مثال برمی‌آید که جذب هنگامی صورت می‌گیرد که آشفتگی تکفام با بسامدهای ذاتی سیستم تنظیم شده باشد. هر روزه به نمونه‌های فراوانی از این پدیده برمی‌خوریم. هل دادن کودکی را در تاب بازی در نظر بگیرید یا به هل دادن اتومبیلی که در برف فرو نشسته است، ببینید. در هر دو حالت، سعی می‌شود با بسامد ذاتی (حرکت آونگی تاب در حالت اول و بسامد فنرها در حالت دوم) هماهنگی ایجاد شود. وقتی که تطابق حاصل شد، می‌توان به سیستم به‌طور مؤثر انرژی داد.

قبل از پایان این بخش یک مطلب را هم یادآوری می‌کنیم که همه فرمولهایی که به دست آوردیم، برای سیستمهای دینامیکی کلاسیکی صادق‌اند. تحلیل سیستمهای کوانتومی اندکی دشوارتر است، و فرمولهایش تا حدی با فرمولهایی که تا اینجا سرورکار داشتیم، تفاوت می‌کنند. با این وصف، تحول منطقی اساسی و تمامی استنتاجهای کیفی کلی که از بررسی کلاسیکی تحصیل کرده‌ایم، در مورد مکانیک کوانتومی نیز همچنان صادق‌اند.

۸-۸ اصطکاک و معادله لانژون

یکی از آشناترین مثالهای مربوط به رفتار عدم تعادل و اتلاف، پدیده اصطکاک است. در حالت خاص، به ذره‌ای که در یک محیط با سرعت v به پیش رانده می‌شود، نیروی بازدارنده اصطکاکی



شکل ۸-۱۲ ذره نوسانی جفت شده با منبع.

متناسب با سرعت آن وارد می آید

$$f_{\text{کشش}} = -\gamma v$$

در اینجا، γ ضریب ثابت اصطکاک است. حضور یک نیروی وابسته به سرعت حاکی از آن است که شاره‌ای که در داخل آن یک ذره رانده می‌شود، انرژی جذب می‌کند. به بیان دیگر، در نتیجه اصطکاک، انرژی تلف می‌شود، و محیط گرمتر خواهد شد. در این بخش یک مدل برای اتلاف اصطکاکی را بررسی و توصیف می‌کنیم.

این مدل خاص، با یک نوسانگر یا درجه آزادی ارتعاشی است که با یک منبع گرما جفت شده است. طرح‌آوری از این سیستم را در شکل ۸-۱۲ مشاهده می‌کنید. هامیلتونی که برای این مدل در نظر گرفته‌ایم عبارت است از

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(x) - xf + \mathcal{H}_b(y_1, \dots, y_N)$$

که در آن \mathcal{H}_0 و \mathcal{H}_b به ترتیب هامیلتونی نوسانگر و منبع‌اند، متغیر x نوسانگر با چندین متغیر منبع y_1, \dots, y_N و توسط نیروی، f ، جفت شده است که این نیرو با متغیرهای منبع بستگی خطی دارد،

$$f = \sum_i c_i y_i$$

که در آن c_i مقادیر ثابت‌اند.

ما توجه خود را به نوسانگر و مختصه، x ، آن معطوف می‌کنیم. یعنی، درجه آزادی اصلی متغیر x ذره است. متغیرهای منبع درجه‌های آزادی ثانویه‌اند. به خصوص، درباره $\mathcal{H}_0(x)$ فرض

خاصی بجا نمی‌آوریم، جز اینکه بگوئیم این ذره کلاسیکی است و اگر به حال خود گذاشته می‌شد، انرژی آن پایسته می‌ماند. یعنی

$$\mathcal{H}_0 = m\dot{x}^2/2 + V(x)$$

بدینسان، $d\mathcal{H}_0/dt = 0$ حاکی از آن است که $m\ddot{x} = -dV(x)/dx$

اما، درباره منبع چیز خیلی خاصی را فرض می‌کنیم. بالاخص، در مدلی که اختیار می‌کنیم، \mathcal{H}_b را هامیلتونی مجموعه‌ای از نوسانگرهای هماهنگ تلقی می‌کنیم. مهمترین نتایجی که از اعمال این مدل به دست می‌آوریم، می‌توانند از نتایج حاصل از تصویر ساده شده، بسیار کلی‌تر باشند. لیکن، نباید در باب کلیت و عمومیت نگران شویم، زیرا حتی بدون آن هم مدل یک منبع هماهنگ که با یک درجه آزادی اصلی جفت‌شده خطی است، بسیاری از پدیده‌های فیزیکی را که در بررسی سیستمهای اتلافی با آنها مواجه می‌شویم، شامل می‌شود. به این سبب است که این مدل یکی از مطلوبترین مدلها در علوم فیزیکی است. با این همه، این نکته همواره باید مورد نظر باشد که باید بسیار مراقب بود که تقریب سیستمهای غیرخطی طبیعی با یک منبع هماهنگ بسیار دقیق باشد. اصطلاح "غیرخطی" در اینجا به این خاطر به کار می‌رود که توجه شود به طور کلی، انرژی پتانسیل یک سیستم نیروهایی را پدید می‌آورد که توابعی غیرخطی از مختصات‌اند. ولی، سیستمهای هماهنگ، خطی هستند. یعنی، نیروی بازگردان هرگونه تغییر مکان یک سیستم هماهنگ عبارت است از نیروی بازگردانی که با آن تغییرمکان متناسب است. در نتیجه، سیستمهای هماهنگ پایدار فقط پاسخهای خطی به آشفتگیهایی با ابعاد دلخواه را نمایش می‌دهند. به عبارت دیگر، هرگاه منبع هماهنگ را به تهایی در نظر بگیریم، نظریه پاسخ خطی که در بخشهای قبلی تحلیل کردیم، به صورت یک نظریه کاملاً دقیق و صحیح درمی‌آید، و نه به صورت نظریه‌ای که به اختلالهای بسیار ضعیف محدود باشد. در بخش ۸-۶ دیدیم که این پاسخ منبع را توابع همبستگی، نظیر تابع زیر، مشخص می‌کنند

$$C_b(t) = \langle \delta f(0) \delta f(t) \rangle_b = \sum_{i,j} c_i c_j \langle \delta y_i(0) \delta y_j(t) \rangle_b$$

که شاخص پایین "b" برای نشان دادن خواص منبع خالص (جفت‌نشده با نوسانگر) به کار می‌رود. چون انتخاب مختصات $\{y_i\}$ اختیاری است، می‌توانیم مختصاتی را که مدهای بهنجارند بکار گیریم. در این صورت، جمله‌های $i \neq j$ در تساوی آخر صفرند، و $\langle \delta f(0) \delta f(t) \rangle_b$ را می‌توان برحسب انتگرالی حاوی طیف بسامدهای مد بهنجار منبع، بیان کرد. در زیر، نیازی به بهره گرفتن از این طرز نمایش نخواهیم داشت. با این همه، از این واقعیت استفاده خواهیم کرد که یک منبع هماهنگ دارای هیچ پاسخ غیرخطی نیست.

با عنایب به این نکته، تحول زمانی $f(t)$ را بررسی می‌کنیم. فرض کنیم $x(t)$ نشان‌دهنده وابستگی زمانی x باشد که به مجرد معلوم شدن $f(t)$ ، به نحو خودسازگاری تعیین می‌شود. این تابع $x(t)$ ، تحول $f(t)$ را از آنچه باید در منبع خالص یافته شود، و آن را با $f_b(t)$ می‌نمایانند، تغییر می‌دهد. این تغییر را فرمول پاسخ خطی تعیین می‌کند

$$f(t) = f_b(t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_b(t-t')x(t')$$

$\chi_b(t-t')$ تابع پاسخ منبع خالص است

$$\begin{aligned} \chi_b(t-t') &= -\beta dC_b(t-t')/d(t-t'), & t > t' \\ &= 0, & t < t' \end{aligned}$$

در اینجا، صرفاً همان مطالبی را بازگو می‌کنیم که از قضیه افت‌وخیز اتلاف در بخش‌های ۵-۸ و ۶-۸ آموخته‌ایم.

حال توجه خود را به متغیر اصلی x ، معطوف می‌کنیم. بنابر قانون نیوتون

$$m\ddot{x} = \text{نیرو}$$

این نیرو از دو جزء تشکیل می‌شود، یکی از پتانسیل نوسانگر، $V(x)$ ، و دیگری از منبع ناشی می‌شود. این دو جزء را ترکیب می‌کنیم

$$m\ddot{x}(t) = f_0[x(t)] + f_b(t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_b(t-t')x(t')$$

که در آن

$$f_0[x] = -dV/dx$$

توجه داشته باشید که این معادله حرکت به ازای $x(t)$ ، حاوی یک نیروی کاتوره‌ای یا افت‌وخیزکننده، $f_b(t)$ است که از منبع ناشی می‌شود، و جمله‌ای دارد که در طی زمان غیرموضعی است. این جمله اخیر ناشی از آنجاست که $x(t)$ رفتار منبع را تحت تأثیر قرار می‌دهد، و این تأثیر در زمانهای بعدی هم دوام می‌آورد. دامنه زمانی این تأثیر با طول زمانی که در طی آن همبستگیها در منبع برگشت می‌کنند، تعیین می‌شود.

جمله غیرموضعی را، با بهره‌گیری از قضیه افت‌وخیز اتلاف و انتگرال‌گیری جزء به جزء (با توجه به این نکته که جمله‌های مرزی صفر نیستند)، می‌توان برحسب $C_b(t) = \langle \delta f(\circ) \delta f(t) \rangle_b$ بیان کرد. در نتیجه

$$m\ddot{x}(t) = \bar{f}[x(t)] + \delta f(t) - \beta \int_0^t dt' C_b(t-t') \dot{x}(t')$$

که در آن

$$\bar{f}[x] = -d\bar{V}/dx$$

با

$$\bar{V}(x) = V(x) - \beta C_b(\circ) x^2/2$$

و

$$\delta f(t) = f_b(t) - \beta C_b(t)x(\circ)$$

آمار مربوط به نیروی افت‌وخیزکننده کاتوره‌ای، $f_b(t)$ ، با مقدار میانگین $\beta C_b(t)x(\circ)$ و واریانس $\bar{f}[x]$ ، $C_b(t-t')$ ، گاوسی است. تابع $\bar{V}(x)$ عبارت است از پتانسیل نیروی میانگین. یعنی، میانگین نیروی منبع روی مختصه اصلی است.

تمرین ۸-۲۰* درستی این فرمولها را با توجه به شیوه استنتاج پیشین تحقیق کنید. ■

در روند استخراج این فرمولها، به حالتی توجه می‌کنیم که طی آن شرایط اولیه با حالت سیستم در $t = 0$ متناظر است. اما، از آنجا که مختصات و تکانه‌های منبع به نحو به‌خصوصی مشخص نشده‌اند، روی حالت $t = 0$ منبع میانگین می‌گیریم. فقط متغیر اصلی $x(t)$ باقی می‌ماند. پس از یک دوره تناوب گذرا منبع در زمان t با حالت اولیه ناهمبسته می‌شود، و $f_b(t)$ به صورت $\delta f(t)$ درمی‌آید که نیروی افت‌وخیزکننده گاوسی با میانگین صفر است.

این معادله حرکت به‌ارای $x(t)$ ، معادله تعمیم‌یافته لاتژون است که رابرت تسوانتسیگ آن را به‌دست آورده است. ملاحظه می‌شود که جمله غیرموضعی برحسب زمان، یک نیروی وابسته به سرعت به‌دست می‌دهد، و مقدار این نیرو را اندازه نیروهای افت‌وخیزی وابسته با جفت‌شدگی به منبع، تعیین می‌کند. به این ترتیب، به وضوح می‌بینیم که اصطکاک عبارت است از نمایش نیروهای افت‌وخیزی. این رابطه بین نیروهای اتلافی اصطکاک و تابع خودهمبستگی نیروی افت‌وخیزی را گاهی قضیه افت‌وخیز اتلاف دوم می‌گویند، که ریوگوبو این اصطلاح را وضع کرده است.

از نظر تاریخی، معادله لانتون برای تحلیل حرکت کاتوره‌ای یک ذره نشاندار ماکروسکوپیکی در حین حرکت در یک محیط مولکولی تعادل یافته گرمایی به کار رفته است. این پدیده را حرکت براونی می‌گویند (نامیده به نام رابرت براون، که حرکت نامنظم و پیوسته دانه‌های گرده غوطه‌ور در یک شاره را مشاهده کرده است). در این حالت، نیروی میانگینی وجود ندارد، به طوری که $\bar{f} = 0$. به علاوه، زمان واهلش نیروهای افت‌وخیزکننده در منبع، در مقایسه با مقیاسهای زمان و مسافت که ذرات به اصطلاح براونی در آنها مشاهده می‌شود، کوتاه و چشم‌پوشیدنی است. یعنی

$$\int_0^t dt' C_b(t') \dot{x}(t-t') \approx \dot{x}(t) \int_0^\infty dt' C_b(t')$$

این تقریب، آثار حافظه‌ای (غیرموضعی بودن در طی زمان) را از معادله حرکت حذف می‌کند. آن را تقریب مارکوفی می‌نامند. تحت این شرایط موضعی بودن در طی زمان و $f_0 = 0$ ، معادله حرکت برای یک مختصه ذره نشاندار، به معادله لانتون معمولی تبدیل می‌شود

$$m\ddot{x}(t) \approx f_b(t) - \gamma v(t)$$

$$\text{که } v(t) = \dot{x}(t) \text{ و}$$

$$\gamma = \beta \int_0^\infty dt \langle \delta f(t) \delta f(0) \rangle_b$$

از این معادله ساده‌شده، تصویر زیر از دینامیک ذره ترسیم می‌شود: ذره تحت تأثیر نیروهای کاتوره‌ای قرار می‌گیرد که به آن ضربه می‌زنند. این نیروهای ناشی از منبع به ذره انرژی اضافه می‌کنند. اما افزایش انرژی جنبشی را اتلاف اصطکاکی (نیروهای وابسته به سرعت) از بین می‌برد. برای گسترده‌تر کردن این تفسیر، می‌توان تابع همبستگی سرعت ذره نشاندار را محاسبه کرد. این کار از طریق ضرب کردن $v(0)$ در معادله لانتون و میانگین‌گیری تحقق می‌یابد. توجه کنید که چون $f_b(t)$ مستقل از متغیر اصلی است، پس

$$\langle v(0) f_b(t) \rangle = \langle v \rangle \langle f_b \rangle = 0$$

بدین ترتیب

$$m \langle v(0) \dot{v}(t) \rangle = -\gamma \langle v(0) v(t) \rangle$$

یا

$$\frac{d}{dt} \langle v(0) v(t) \rangle = -(\gamma/m) \langle v(0) v(t) \rangle$$

جواب این معادله دیفرانسیل عبارت است از

$$\langle v(\circ)v(t) \rangle = \langle v^2 \rangle e^{-(\gamma/m)t}$$

بنابراین، واهلش نمایی همبستگیهای سرعت، موضوع تمرین ۸-۱۳، از معادله لانژون در تقریب مارکوفی ناشی می‌شود.

شکل کلی معادله لانژون در فیزیک و شیمی محاسباتی، که در آن حوزه به عنوان شالوده نظری اجرای شبیه‌سازیهای دینامیک مولکولی تصادفی به‌کار می‌رود، نقش مهمی بازی می‌کند. می‌توانید این گفتار و بحث ما را در مورد معادله لانژون به عنوان سرنخهای حل معمای آنچه که به این شبیه‌سازیها مربوط می‌شود، مورد استفاده قرار دهید. اما، همه آنچه که مورد نظر بود، در این کتاب برایتان گفتم. امیدوارم مطالبی که در اینجا صرفاً تحریر کرده‌ایم یا تلویحاً به‌صورت تمرین آورده‌ام، شالوده و انگیزه ادامه سریع تألیفهای پیشرفته در دینامیک تصادفی و نیز در بسیاری از شاخه‌های دیگر این زمینه غنی همواره در حال تحول، مکانیک آماری، را فراهم آورد.

تمرین ۸-۲۱* در این تمرین می‌خواهیم با بهره‌گیری از معادله لانژون در خصوص طیفهای ارتعاشی یک نوسانگر هماهنگ در یک فاز چگال بحث کنیم. یعنی، فرض می‌کنیم $V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2$ و تصور می‌کنیم که x با دوقطبی‌ای متناسب است که می‌تواند با یک میدان الکتریکی جفت شود و از این‌رو انرژی جذب کند. نشان دهید که حاصل معادله لانژون به‌صورت زیر است

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \langle x(\circ)x(t) \rangle &= -\bar{\omega}^2 \langle x(\circ)x(t) \rangle \\ &\quad - (\beta/m) \int_0^t dt' C_b(t-t') \frac{d}{dt'} \langle x(\circ)x(t') \rangle \end{aligned}$$

که در آن $\bar{\omega}$ میانگین بسامد نوسانگر است. این کمیت مطابق فرمول زیر به‌وسیله منبع نسبت به ω_0 تغییر مکان یافته است

$$\bar{\omega}^2 = \omega_0^2 - (\beta/m)C_b(\circ)$$

معادلات دیفرانسیل و انتگرال خطی از طریق روش تبدیلات لاپلاس به نحو فشرده‌ای حل می‌شوند. هرگاه $\bar{C}(s)$ مبدل لاپلاس $\langle x(\circ)x(t) \rangle$ باشد، نشان دهید که

$$\bar{C}(s) = \frac{s + (\beta/m)\bar{C}_b(s)}{s^2 + \bar{\omega}^2 + s(\beta/m)\bar{C}_b(s)} \langle x^2 \rangle$$

که در آن $\tilde{C}_b(s)$ مبدل لاپلاس $C_b(t)$ است. فرض کنید همبستگیهای افت وخیز منبع، نمایی اند؛ یعنی داریم

$$C_b(t) = C_b(0)e^{-(t/\tau)}$$

و بنابراین

$$\tilde{C}_b(s) = \frac{C_b(0)}{s + \tau^{-1}}$$

با این فرمول تبدیل فوریه کسینوسی $\langle x(0)x(t) \rangle$ را با نشان دادن تساوی زیر، محاسبه کنید

$$\int_0^{\infty} dt \cos(\omega t) \langle x(0)x(t) \rangle = \text{Re} \tilde{C}(i\omega)$$

با استفاده از این جواب طیفهای جذب یک نوسانگر نشاندار را برحسب پارامترهای ω ، τ^{-1} ، و $C_b(0)$ توصیف کنید. چگونگی بستگی شکل خط طیفها به طیف مدهای منبع را تفسیر کنید. ■

تمرینهای اضافی

۲۲-۸ برای توابع خود همبستگی زیر، تصویرهای علامتدار ترسیم کنید و در خصوص جنبه‌های کیفی آنها بحث کنید:

(الف) $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$ که در آن $\mathbf{v}(t)$ سرعت یک اتم آرگون در فاز گازی است؛

(ب) $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \dot{\mathbf{v}}(t) \rangle$ برای یک اتم آرگون در فاز جامد؛

(ج) $\langle v^2(0)v^2(t) \rangle$ برای یک اتم آرگون در فاز جامد؛

(د) $\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t) \rangle$ که در آن $\mathbf{u}(t)$ برداریکه در جهت محور اصلی یک مولکول نشاندار

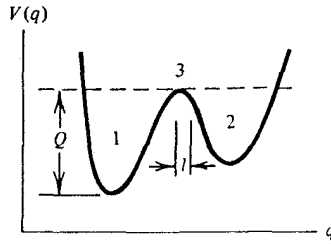
CO در یک شبکه جامد است.

در باره ابعاد مقیاسهای زمانی متفاوت برای هر یک از این توابع بحث کنید.

۲۳-۸ یک محلول رقیق از یونها را در نظر بگیرید. یک میدان الکتریکی اعمال شده شارش خالص باری ایجاد می‌کند. پس از اینکه میدان قطع شد، شارش نیز زایل می‌شود و از بین می‌رود. مدت زمانی را که برای وقوع این واهلش به وضعیت تعادل لازم است، برحسب ضریب خودپخشى و جرم یونها محاسبه کنید.

۲۴-۸ بنابر قانون استوکس (که سیال را به عنوان یک پیوستار چسبنده تصویر می‌کند) ضریب خودپخشى یک ذره کروی به قطر σ عبارت است از

$$D = (2 \text{ یا } 3)^{-1} (1/\pi\beta\sigma\eta)$$



شکل ۸-۱۳ پتانسیل دوبایا و سه ناحیه آن.

که در آن η چسبندگی برشی است، و ضرایب ۲ یا ۳ بستگی به این دارند که آیا حلال، به ترتیب، به دنبال حل شده پخش می‌لغزد یا به آن می‌چسبد. بنا بر این فرمول، ثابت اصطکاک در معادله لانژون با η متناسب است. با استفاده از این فرمول، اندازه معمولی D را برای مولکولی به قطر 5\AA که در یک مایع با 10^{-2}po $\approx \eta$ (مقدار استاندارد برای اکثر مایعات معمولی، از جمله آب) حل شده است، محاسبه کنید.

۲۵-۸ ذرات موجود در مایعی را که مقدار D در آن $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ است، در نظر بگیرید. درصد ذراتی را که در 5\AA بیش از 5ps نسبت به موضع اولیه خود حرکت کرده‌اند محاسبه کنید. ۲۶-۸ یکی از مختصات واکنش q را در نظر بگیرید که در یک پتانسیل دوبایای یک بعدی $V(q)$ حرکت می‌کند. برای این درجه آزادی، فضای فاز را، مطابق شکل ۸-۱۳، به سه ناحیه تقسیم کنید. غلظت‌های عدم تعادل انواع مولکولی در این سه ناحیه عبارت‌اند از $c_1(t)$ ، $c_2(t)$ و $c_3(t)$. توصیف معقولی از قانون آهنگ تغییر دینامیک عبارت است از

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= -k_{12}c_1(t) + k_{21}c_2(t) \\ \frac{dc_2}{dt} &= -k_{23}c_2(t) + k_{32}c_3(t) \end{aligned}$$

و

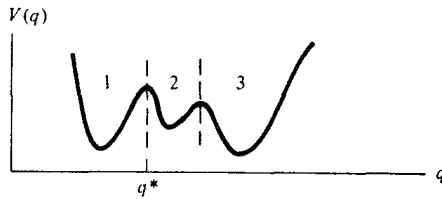
$$c = \text{const.} = c_1(t) + c_2(t) + c_3(t)$$

در اینجا، k_{ij} آهنگ تغییر موضع از ناحیه j به ناحیه i است. از ترازمندی جزئیات خواهیم داشت

$$k_{12} \quad \text{و} \quad k_{21} \ll k_{23} \quad \text{و} \quad k_{32}$$

زیرا

$$\left(\frac{k_{21}}{k_{12}} \right) = \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \approx e^{-\beta Q}$$



شکل ۸-۱۴ پتانسیل سه پایا.

و ارتفاع سد، Q ، را در مقایسه با $k_B T$ بزرگ می‌گیریم.
 (الف) با استفاده از مدل سینتیک ساده، بستگی زمانی را به صورت

$$\Delta c_1(t) = c_1(t) - \langle c_1 \rangle$$

محاسبه کنید.

(ب) نشان دهید که هرگاه $\exp(-\beta Q) \ll 1$ ، تک‌زمان واهلش، τ_{rxn} ، بر زمان واهلش مسلط است، و نیز داریم

$$\tau_{rxn}^{-1} \approx k_{r2} \quad \text{یا} \quad \tau_{rxn}^{-1} \approx k_{r1}$$

(ج) در خصوص رفتار گذرای $\Delta c(t)$ یا مشتق زمانی آن بحث کنید و نشان دهید چگونه این رفتار در مدت زمانی از مرتبه k_{r1}^{-1} یا k_{r2}^{-1} از بین می‌رود.
 (د) پیرامون رفتار این مدل در مضمون شار فعال $k_{BA}(t)$ که در متن کتاب توصیف شده است، بحث کنید.

(ه) فرض کنید میانگین زمانی لازم برای تغییر موضع از ناحیه ۳ به ناحیه ۱ یا ۲، از روی زمانی تعیین می‌شود که مختصه واکنش برای پخش شدن در فاصله l سپری می‌کند، تحقیق کنید

$$\bar{k}_{r1} \propto (1/\eta)e^{-\beta Q}$$

که η ضریب چسبندگی یا ضریب اصطکاک احساس شده از جانب مختصه واکنش، و \bar{k}_{r1} ثابت آهنگ مؤثر (یعنی، ثابت آهنگ مشاهده شده) برای تغییر موضع از ناحیه ۱ به ناحیه ۲ است.
 ۸-۲۷ یک پتانسیل سه‌پایا (مطابق شکل ۸-۱۴) برای مختصه واکنش q را در نظر بگیرید. برای ثابت آهنگ k_{r1} ، که معادلات آهنگ پدیدارشناختی زیر آن را تعیین می‌کند، یک عبارت میکروسکوپیکی به دست آورید

$$dc_1/dt = -k_{r1}c_1(t) + k_{r2}c_2(t)$$

$$dc_2/dt = k_{r1}c_1(t) - k_{r2}c_2(t) + k_{r3}c_3(t) - k_{r2}c_2(t)$$

$$c_2(t) = c - c_1(t) - c_2(t)$$

۲۸-۸ یک محلول آبی با آرگون حل شده در غلظت پایین را در نظر بگیرید. در دمای اتاق (۳۰۰K)، چسبندگی آب 1po $\eta = 0^\circ$ ، و ضریب خودپخشی آرگون، $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ است. جرم یک اتم آرگون 40 واحد اتمی، و جرم مولکول آب 18 واحد اتمی است. (الف) سرعت ریشه میانگین مربعی یک اتم آرگون در بخاری که با محلول در حال تعادل باشد، چقدر است؟

(ب) سرعت ریشه میانگین مربعی یک اتم آرگون در محلول چقدر است؟

(ج) زمانی را که طول می کشد تا یک اتم آرگون به اندازه 10Å از موضعش در زمان صفر در بخار جابه جا شود، برآورد کنید.

(د) زمانی را که طول می کشد تا یک اتم آرگون به اندازه 10Å از موضعش در زمان صفر در محلول تغییر مکان دهد، برآورد کنید.

(ه) زمانی را که یک توزیع سرعت عدم تعادل آماده اولیه برای اتمهای آرگون در محلول، سپری خواهد کرد تا به توزیع تعادل واهلش کند، تخمین بزنید.

(ی) با به کارگیری تجهیزات فشار بالا، آب را به یک حالت ترمودینامیکی در دمای $T = 300 \text{K}$ آورده ایم که در آن 2po $\eta = 0^\circ$. برای این حالت، پاسخ پرسشهای (ب) و (د) کدام اند؟ [راهنمایی: تمرین ۸-۲۴ را ببینید].

کتابشناسی

در رساله ای که فورستر به طور غیر رسمی تألیف کرده است، بررسی جامعی از نظریه پاسخ خطی، از جمله خواص صوری توابع همبستگی، رابطه بین اندازه گیرها و توابع همبستگی، و معادله لانژون ارائه می شود، همچنین

D. Forster, *Hydrodynamics Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions* (Benjamin Cummings, Reading Mass, 1975).

کتابهای درسی تألیف مک کواری و فریدمن، که از زاویه علم شیمی نوشته شده، حاوی فصلهایی است که در باب توابع همبستگی زمانی در آنها بحث می شود

D. Mc Quarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, New York, 1976).

H.L. Friedman, *A Course in Statistical Mechanics* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1985).

ریوگوکوبو یکی از پیشگامان نظریه پاسخ خطی، به خصوص پیامدهای آن در نظریه واهلش مولکولی (موضوعی که به مبحث ما در اینجا چندان ربطی پیدا نمی‌کند و فقط در تمرین ۸-۲۱ آمده است). به شمار می‌آید. کتابی که کوبو و همکارانش تألیف کرده‌اند، در خصوص این مبحث حرفهای زیادی دارد

R. Kulo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springs-Verlag, New York, 1985).

بحثی کلی درباره رابطه بین توابع همبستگی و معادلات واهلش مانند معادله پخش در بخش ۸-۴، در فصل ۱۱ کتابی با مشخصات زیر ارائه شده است

B. J. Berne and R. Pecorra, *Dynamic Light Scattering* (John Wiley New York, 1976).

پیوست الف

برنامهٔ مونت کارلو برای مدل آیزینگ دو بعدی

برنامهٔ مونت کارلوی کوانتومی برای یک سیستم دو سطحی جفت شده با یک میدان افت وخیز کننده

```
10 DEFINT A,S,I,J,K,M,N
20 DIM A(22,22),SUMC(5),KI(5),KJ(5)
30 ON KEY(1) GOSUB 40
40 ICOUNT=0 'initialize counter
50 CLS:KEY OFF
60 LOCATE 25,50: PRINT"--PRESS F1 TO RESTART-"
70 COLOR 15,0: LOCATE 2,15: PRINT "MONTE CARLO ISING MODEL "
80 COLOR 7: PRINT:PRINT "Monte Carlo Statistics for a 20X20 ISING MODEL with"
90 PRINT "      periodic boundary conditions."
100 PRINT: PRINT "The critical temperature is approximately 2.0."
110 PRINT:PRINT "CHOOSE THE TEMPERATURE FOR YOUR RUN. Type a number between "
120 INPUT"      0.1 and 100, and then press 'ENTER'.",T
130 IF T<.1 THEN T=.1 ELSE IF T>100 THEN T=100
140 PRINT ">>>> temperature=" T: T=1/T
150 KEY(1) ON
160 PRINT:PRINT "DO YOU WANT TO STUDY THE CORRELATION FUNCTION (Y OR N)?"
170 COR$=INPUT$(1)
180 IF COR$="y" THEN COR$="Y"
190 IF COR$="Y" THEN PRINT ">>>> correlation data will be shown" ELSE PRINT
    >>>> no correlation data will be shown"
200 PRINT:PRINT "PICK THE TYPE OF INITIAL SPIN CONFIGURATION"
210 PRINT,"TYPE c FOR 'CHECKERBOARD' PATTERN, OR"
220 PRINT,"TYPE i FOR 'INTERFACE' PATTERN"
230 PRINT,"TYPE u FOR 'UNEQUAL INTERFACE' PATTERN"
240 X$=INPUT$(1)
250 IF X$="C" OR X$="c" GOTO 370
260 IF X$="u" THEN X$="U"
270 IF X$="i" THEN X$="I"
280 IF X$="I" OR X$="U" THEN 290 ELSE 210 'ROUTING TO PROPER INITIAL SETUP
290 CLS 'initial interface setup
300 IF X$="U" THEN MAXJ=14 ELSE MAXJ=10
310 FOR I=0 TO 22
320 FOR J=0 TO MAXJ: A(I,J)=+1: NEXT
330 FOR J=MAXJ+1 TO 22: A(I,J)=-1: NEXT
340 A(I,0)=-1: A(I,21)=-1:
350 NEXT
360 GOTO 420
370 CLS 'INITIAL checkerboard PATTERN
380 A(0,0)=1
390 FOR I=0 TO 20: A(I+1,0)=-A(I,0)
400 FOR J=0 TO 20: A(I,J+1)=-A(I,J):NEXT
410 NEXT
420 REM initial display:
430 LOCATE 25,50:PRINT"--PRESS F1 TO RESTART-"
440 FOR I=1 TO 20
450 FOR J=1 TO 20
```

```

460 FOR JZ=2*J-1 TO 2*J
470 LOCATE I,JZ: IF A(I,J)=1 THEN PRINT CHR$(219) ELSE PRINT CHR$(176)
480 NEXT JZ,J,I
490 LOCATE 10,50: PRINT"TEMP="1/T
500 TIMES$="00:00:00"
510 IF X$="U" THEN NPLUS=280 ELSE NPLUS=200
520 IF COR$="Y" THEN GOSUB 710
530 M=INT(20*RND+1):N=INT(20*RND+1): S=-A(N,M): ICOUNT=ICOUNT+1 '***flip a spin
540 B=T*S*(A(N-1,M)+A(N+1,M)+A(N,M-1)+A(N,M+1))*2
550 IF EXP(B)<RND GOTO 620 'test against random#
560 A(N,M)=S: NPLUS=NPLUS+S
570 IF N=1 THEN A(21,M)=S ELSE IF N=20 THEN A(0,M)=S
580 IF M=1 THEN A(N,21)=S ELSE IF M=20 THEN A(N,0)=S
590 FOR IX=2*M-1 TO 2*M 'update the display
600 LOCATE N,IX:IF A(N,M)=1 THEN PRINT CHR$(219) ELSE PRINT CHR$(176)
610 NEXT
620 LOCATE 23,21: PRINT ICOUNT: LOCATE 23,30: PRINT TIMES$
630 IF (ICOUNT MOD 100)=0 THEN GOSUB 670
640 IF COR$="Y" AND (ICOUNT MOD 400)=0 THEN GOSUB 750
650 GOTO 530
660 END
670 LOCATE 12,50: PRINT "AT "ICOUNT;
680 XN=NPLUS/400!
690 PRINT USING " N+/N-.###";XN
700 RETURN
710 LOCATE 14,47: PRINT "Correlation Function:"
720 LOCATE 15,51: PRINT "d <s(0)s(d)>": LOCATE 16,50: PRINT"-----"
730 GOSUB 750
740 RETURN
750 FOR M=1 TO 5: SUMC(M)=0: 'Correlation calculation
760 LOCATE 14,69: PRINT"(at "ICOUNT")"
770 FOR I=1 TO 20
780 FOR J=1 TO 20:KJ=(J+M) MOD 20: KI=(I+M) MOD 20: CC%=A(KI,J)+A(I,KJ)
790 IF CC%=0 THEN GOTO 810
800 SUMC(M)=SUMC(M)+A(I,J)*CC%
810 NEXT J,I
820 LOCATE 16+M,50: PRINT M: LOCATE 16+M,54: PRINT USING "+.###"; SUMC(M)/800
830 NEXT M: RETURN

```

برنامهٔ مونت کارلوی کوانتومی برای یک سیستم دو سطحی جفت شده با یک میدان
افت و خیز کننده

```

10 REM PROGRAM TO SIMULATE A TWO-LEVEL SYSTEM COUPLED TO
20 REM AN ADIABATIC GAUSSIAN FLUCTUATING FIELD
30 WHITE$ = CHR$(219)+CHR$(219)
40 BLACK$ = CHR$(176)+CHR$(176)
50 ON KEY(2) GOSUB 90
60 KEY(2) ON
70 DIM SIGMA%(32)
80 DIM ESOL!(2000)
90 REM RESTART FROM HERE
100 CLS
110 RANDOMIZE(310941!)
120 KEY(2) ON
130 LOCATE 1,1
140 PRINT "ENTER THE LOCALIZATION PARAMETER 'L'"
150 INPUT "***BETWEEN 0.01 AND 10 ***",LOCAL!
160 IF LOCAL!<.01 GOTO 150
170 IF LOCAL!>10 GOTO 150
180 PRINT "ENTER THE REDUCED TEMPERATURE 'BETA'"
190 INPUT "***BETWEEN 0.01 AND 16 ***",RBETA!
200 IF RBETA!<.01 GOTO 190
210 IF RBETA!>16 GOTO 190
220 INPUT "TOTAL NUMBER OF STEPS (INTEGER BELOW 1E+20)",MOVE!
230 IF MOVE!<0 THEN GOTO 220
240 IF MOVE!<>INT(MOVE!) THEN GOTO 220
250 IF MOVE!>1E+20 THEN GOTO 220
260 IVAR!=-RBETA!/(2*LOCAL!)
270 FSTEP!=-SQR(1/IVAR!)
280 IF FSTEP!>1 THEN FSTEP!=-1
290 KAY!=-.5*LOG(RBETA!/32)
300 TKAY!=-KAY!*2
310 LAMBDA!=-RBETA!/32
320 TLAMBDA!=-2*LAMBDA!
330 NEWENERGY!=0
340 FILD!=0
350 ESOLV!=0
360 NEWESOLV!=0
370 FOR I=1 TO 32
380 IF I/2=INT(I/2) THEN SIGMA%(I)=1 ELSE SIGMA%(I)=-1

```

```

390 NEXT I
400 CLS
410 GOSUB 1440
420 GOSUB 980
430 GOSUB 860
440 FOR IRUN%=1 TO MOVE!
450 LOCATE 16,45
460 PRINT "STEP =";IRUN!
470 JAY%=INT(RND*39)+1
480 IF JAY%>32 THEN GOTO 520
490 OLDSIGMA%=SIGMA%(JAY%)
500 IF OLDSIGMA%=1 THEN SIGMA%(JAY%)=-1 ELSE SIGMA%(JAY%)=1
510 GOTO 550
520 GOSUB 1320
530 OLDFILD! = FILD!
540 FILD! = FILD! + FSTEP! * (.5 - RND)
550 OLDENERGY! = NEWENERGY!
560 OLDESOLV! = NEWESOLV!
570 GOSUB 1050
580 IF NEWENERGY! >= OLDENERGY! THEN GOTO 610
590 PROB! = EXP(NEWENERGY! - OLDENERGY!)
600 IF RND > PROB! THEN GOTO 630
610 IF JAY% < 33 THEN DIP! = NEWDIP!
620 GOTO 660
630 IF JAY% > 32 THEN FILD! = OLDFILD! ELSE SIGMA%(JAY%) = OLDSIGMA%
640 NEWENERGY! = OLDENERGY!
650 NEWESOLV! = OLDESOLV!
660 GOSUB 1240
670 ESOLV! = ESOLV! + NEWESOLV!
680 TST! = IRUN! / 100
690 IF TST! <> INT(TST!) THEN GOTO 830
700 ESOL!(TST!) = ESOLV! / IRUN!
710 LOCATE 17,22
720 PRINT " "
730 LOCATE 17,3
740 PRINT "SOLVATION ENERGY = "; -NEWESOLV! / RBETA!
750 LOCATE 18,3
760 PRINT "(IN UNITS OF DELTA)"
770 LOCATE 19,14
780 PRINT " "
790 LOCATE 19,3
800 PRINT "DIPOLE = "; DIP! / 32
810 LOCATE 20,3
820 PRINT "(IN UNITS OF MU)"
830 IF IRUN! > MOVE! THEN GOTO 1770
840 NEXT IRUN!
850 GOTO 1770
860 REM OUT PUT CONFIGURATION
870 DIP! = 0
880 LOCATE 11,3
890 FOR INDEX%=1 TO 32
900 IF SIGMA%(INDEX%) = 1 THEN PRINT BLACK$; ELSE PRINT WHITE$;
910 DIP! = DIP! + SIGMA%(INDEX%)
920 NEXT INDEX%
930 LOCATE 12,3
940 FOR INDEX%=1 TO 32
950 IF SIGMA%(INDEX%) = 1 THEN PRINT WHITE$; ELSE PRINT BLACK$;
960 NEXT INDEX%
970 RETURN
980 REM subsection to compute overall initial energy
990 NEWENERGY! = 0
1000 FOR I=1 TO 32
1010 IF I=32 THEN J=1 ELSE J=I+1
1020 NEWENERGY! = NEWENERGY! + KAY! * SIGMA%(I) * SIGMA%(J)
1030 NEXT I
1040 RETURN
1050 REM SUBSECTION TO QUICKLY COMPUTE NEW ENERGY
1060 IF JAY%=1 THEN JAYM1%=32 ELSE JAYM1%=JAY%-1
1070 IF JAY%=32 THEN JAYP1%=1 ELSE JAYP1%=JAY%+1
1080 IF JAY%>32 THEN GOTO 1200
1090 IF SIGMA%(JAY%)=1 THEN GOTO 1150
1100 NEWESOLV! = OLDESOLV! - FILD! * TLAMBDA!
1110 NEWENERGY! = OLDENERGY! - OLDESOLV! + NEWESOLV!
1120 NEWENERGY! = NEWENERGY! - TKAY! * (SIGMA%(JAYP1%) + SIGMA%(JAYM1%))
1130 NEWDIP! = DIP! - 2
1140 GOTO 1230
1150 NEWESOLV! = OLDESOLV! + FILD! * TLAMBDA!
1160 NEWENERGY! = OLDENERGY! - OLDESOLV! + NEWESOLV!
1170 NEWENERGY! = NEWENERGY! + TKAY! * (SIGMA%(JAYP1%) + SIGMA%(JAYM1%))
1180 NEWDIP! = DIP! + 2
1190 GOTO 1230
1200 NEWENERGY! = OLDENERGY! + IVAR! * (OLDFILD! * OLDFILD! - FILD! * FILD!)
1210 NEWESOLV! = LAMBDA! * DIP! * FILD!
1220 NEWENERGY! = NEWENERGY! - OLDESOLV! + NEWESOLV!
1230 RETURN
1240 REM update display
1250 IF (IRUN!/4) <> INT((IRUN!/4)) THEN RETURN
1260 IF JAY%>32 THEN GOTO 1310
1270 LOCATE 11,2 * JAY% + 1
1280 IF SIGMA%(JAY%) = 1 THEN PRINT BLACK$ ELSE PRINT WHITE$

```



```

1290 LOCATE 12,2*JAY*+1
1300 IF SIGMA*(JAY*)=1 THEN PRINT WHITE$ ELSE PRINT BLACK$
1310 RETURN
1320 REM SUBSECTION TO OUT-PUT EXTERNAL FIELD
1330 OLDFLDMAG%=FLDMAG%
1340 FLDMAG%=-INT(FILD!)
1350 IF ABS(FLDMAG%)>9 THEN FLDMAG%=9*SGN(FLDMAG%)
1360 IF ABS(FLDMAG%)>=-ABS(OLDFLDMAG%) THEN GOTO 1400
1370 LOCATE OLDFLDMAG%+11,74
1380 PRINT CHR$(219);CHR$(219);CHR$(219)
1390 GOTO 1430
1400 LOCATE FLDMAG%+11,74
1410 PRINT CHR$(176);CHR$(176);CHR$(176)
1420 GOTO 1430
1430 RETURN
1440 REM SUBSECTION TO DRAW A BOX AROUND THE FIELD OUT-PUT
1450 FOR I=1 TO 19
1460 LOCATE I+1,73
1470 PRINT CHR$(179);CHR$(219);CHR$(219);CHR$(219);CHR$(219);CHR$(179)
1480 NEXT I
1490 LOCATE 1,73
1500 PRINT "-----"
1510 LOCATE 21,73
1520 PRINT "-----"
1530 LOCATE 11,70
1540 PRINT "0.0"
1550 LOCATE 2,70
1560 PRINT "9.0"
1570 LOCATE 20,69
1580 PRINT "-9.0"
1590 LOCATE 11,74
1600 PRINT CHR$(176);CHR$(176);CHR$(176)
1610 LOCATE 22,75
1620 PRINT CHR$(24)
1630 LOCATE 23,63
1640 PRINT "FLUCTUATING FIELD";
1650 LOCATE 23,9
1660 PRINT "TO RESTART PRESS F2"
1670 REM DISPLAY INITIAL CONDITIONS
1680 LOCATE 3,1
1690 PRINT "LOCALIZATION PARAMETER L=";LOCAL!
1700 PRINT
1710 PRINT "REDUCED TEMPERATURE BETA=";RBETA!
1720 LOCATE 9,29
1730 PRINT "THE QUANTUM PATH"
1740 LOCATE 10,36
1750 PRINT CHR$(25)
1760 RETURN
1770 REM OUT-PUT SOLVATION ENERGY VALUES
1780 LPRINT "RESULTS FOR THE SIMULATION OF A TWO-LEVEL SYSTEM COUPLED"
1790 LPRINT "TO AN ADIABATIC FIELD."
1800 LPRINT
1810 LPRINT "INITIAL CONDITIONS ARE:"
1820 LPRINT
1830 LPRINT "LOCALIZATION PARAMETER L = ";LOCAL!
1840 LPRINT
1850 LPRINT "REDUCED TEMPERATURE BETA = ";RBETA!
1860 LPRINT
1870 LPRINT "#OF STEPS","AVERAGE SOLVATION ENERGY IN UNITS OF DELTA"
1880 LPRINT
1890 IMAX%=MOVE!/100
1900 FOR I=1 TO IMAX%
1910 LPRINT I*100,-ESOL!(I)/RBETA!
1920 NEXT I
1930 LOCATE 23,1
1940 END

```

پیوست ب

برنامهٔ مونت کارلو برای هارد دیسکها

```
REM***MONTE CARLO
REM***an input file "data" is needed where the first n lines contain
REM***the coordinates of the disks, the next line contains the total
REM***number of passes, and the last mg lines the total number found
REM***in each g(r) shell. "data" is updated with each run.
REM***"del" is the maximum step size. "n" is the number of disks.
REM***"rho" is the density of disks. The screen is printed every "mcopy"
REM***times. "mg" is the number of divisions in G(r). "pas" is the number
REM***of passes. "rgmax" is the maximum of the range G(r) is calculated
REM*** over.
del=.05
n=20
rho=.7
sig=(rho/n)^.5
rcir%=FIX(100*sig)
mcopy=1000
mg=15
pas=100
rmax=4*sig
rgmax=2.5
srgmax=rgmax*sig
dgr=(rgmax-1)/mg
ppres =rho*3.141593/2
pac = 100/n
DIM f(15),fnn(15),r(15),ddr(15),g(15)
FOR i=1 TO mg
r(i)=1+(i-.5)*dgr
NEXT i
dd=3.14*(n-1)*rho
FOR i=1 TO mg
ddr(i)=dd*((1+i)*dgr)^2-(1+(i-1)*dgr)^2
NEXT i
t$="monte carlo"
IN:
CALL HIDECURSOR
LET today$=DATE$
MENU 1,0,1,"Monte Carlo"
```

```

MENU 2,0,1,""
MENU 3,0,1,"Hard Disks "
MENU 4,0,1,""
MENU 5,0,1,today$
WINDOW 1,t$(0,20)-(550,350),3
DIM x(20),y(20)
OPEN "data" FOR INPUT AS #1
RANDOMIZE TIMER
FOR i=1 TO n
INPUT #1,x(i),y(i)
NEXT i
INPUT #1,pps
FOR i=1 TO mg
INPUT #1,f(i)
NEXT i
CLOSE #1
drw:
CALL MOVETO(240,25)
PRINT 5,
CALL MOVETO(240,65)
PRINT 4,
CALL MOVETO(240,105)
PRINT 3,
CALL MOVETO(240,145)
PRINT 2,
CALL MOVETO(240,185)
PRINT 1,
CALL MOVETO(240,225)
PRINT 0,
CALL MOVETO(240,125)
G$="G"
PRINT G$,
CALL MOVETO(259,240)
PRINT 1,
CALL MOVETO(339,240)
PRINT 2,
CALL MOVETO(419,240)
PRINT 3,
CALL MOVETO(359,255)
r$="r"
PRINT r$,
CALL MOVETO (20,20)
CALL LINE (0,200)
CALL LINE (200,0)
CALL LINE (0,-200)
CALL LINE (-200,0)
CALL MOVETO(270,20)
CALL LINE (0,200)
CALL LINE(160,0)
CALL MOVETO(270,20)
CALL LINE (-5,0)
CALL MOVETO(270,60)
CALL LINE (-5,0)
CALL MOVETO(270,100)
CALL LINE (-5,0)
CALL MOVETO(270,140)
CALL LINE (-5,0)
CALL MOVETO(270,180)
CALL LINE (-5,0)
CALL MOVETO(270,220)
CALL LINE (-5,0)
CALL MOVETO(270,220)
CALL LINE (0,5)
CALL MOVETO(310,220)
CALL LINE (0,5)
CALL MOVETO(350,220)
CALL LINE (0,5)
CALL MOVETO(390,220)
CALL LINE (0,5)
CALL MOVETO(430,220)
CALL LINE (0,5)
CALL MOVETO(40,250)
pas$="passes="
PRINT pas$,pps,
pas$="passes="
PRINT pas$,pps,

```

```

CALL MOVETO(40,265)
mov$="particles="
PRINT mov$,n,
CALL MOVETO(40,280)
den$="density="
PRINT den$,rho,
g1$="G(r=1)="
pre$="PB/rho ="
ac$="%accept="
FOR i=1 TO n
xx=200*x(i)+20
yy=200*y(i)+20
CIRCLE (xx,yy),rcir%,33
NEXT i
FOR k=1 TO pas
acc%=0
FOR j=1 TO n
r=1-2*RND(1)
xn=x(j)+del*r
r=1-2*RND(1)
yn=y(j)+del*r
xxo1=x(j)
yyo1=y(j)
xxo=200*xxo1+20
yyo=200*yyo1+20
FOR jj=1 TO mg
fmn(jj)=f(i)
NEXT jj
FOR ij=1 TO n
IF ij=j THEN GOTO 10
rx=x(ij)-xn
ry=y(ij)-yn
IF rx>.5 THEN rx=rx-1 ELSE IF rx<-.5 THEN rx=rx+1
IF ry>.5 THEN ry=ry-1 ELSE IF ry<-.5 THEN ry=ry+1
r=(rx^2+ry^2)^.5
IF r<sig THEN GOTO new1
IF r>srmax THEN GOTO 10
xxx=((r/sig)-1)/dgr
ii=FIX(xxx)+1
fmn(ii)=fmn(ii)+1
10:
NEXT ij
acc%=acc%+1
GOTO new2
NEW1:
xn=xxo1
yn=yyo1
FOR jj=1 TO mg
fmn(jj)=f(ii)
NEXT jj
FOR ij=1 TO n
IF ij=j THEN GOTO 20
rx=x(ij)-xn
ry=y(ij)-yn
IF rx>.5 THEN rx=rx-1 ELSE IF rx<-.5 THEN rx=rx+1
IF ry>.5 THEN ry=ry-1 ELSE IF ry<-.5 THEN ry=ry+1
r=(rx^2+ry^2)^.5
IF r>srmax THEN GOTO 20
xxx=((r/sig)-1)/dgr
ii=FIX(xxx)+1
fmn(ii)=fmn(ii)+1
20:
NEXT ij
NEW2:
FOR jj=1 TO mg
r(ii)=fmn(ii)
NEXT jj
x(i)=xn
y(i)=yn
IF x(i)<0 THEN x(i)=x(i)+1 ELSE IF x(i)>1 THEN x(i)=x(i)-1
IF y(i)<0 THEN y(i)=y(i)+1 ELSE IF y(i)>1 THEN y(i)=y(i)-1
xx=200*x(i)+20
yy=200*y(i)+20
CIRCLE (xxo,yyo),rcir%,30
CIRCLE (xx,yy),rcir%,33

```

```

NEXT j
CALL MOVETO (20,20)
CALL LINE (0,200)
CALL LINE (200,0)
CALL LINE (0,-200)
CALL LINE (-200,0)
pps=pps+1
FOR j=1 TO mg
g(jj)=1/(jj)/(ddr(jj))*pps)
NEXT j
CALL MOVETO((270+(r(1)-1)*80),(220-g(1)*40))
rec%(0)=0
rec%(1)=271
rec%(2)=219
rec%(3)=550
CALL ERASERECT (VARPTR(rec%(0)))
FOR j=1 TO mg-1
xg=(r(jj+1)-r(jj))*80
yg=(g(jj)-g(jj+1))*40
CALL LINE(xg,yg)
NEXT j
gcont = 1.5*g(1) - .5*g(2)
pres = 1 + ppres*gcont
REM**CALL MOVETO(240,280)
REM**PRINT g1$,gcont,
REM**CALL MOVETO(240,295)
REM**PRINT pre$,pres,
pacc = acc%*pac
REM**CALL MOVETO(40,295)
REM**PRINT ac$,pacc,
CALL MOVETO(40,250)
PRINT pas$,pps,
pptest=mcopy*FIX(pps/mcopy)
IF pptest=FIX(pps) THEN LCOPY
NEXT k
out:
OPEN "data" FOR OUTPUT AS #2
FOR i=1 TO n
xn=10000*x(i)
yn=10000*y(i)
xn=FIX(xn)/10000
yn=FIX(yn)/10000
WRITE #2,xn,yn
NEXT i
WRITE #2,pps
FOR i=1 TO mg
WRITE #2,f(i)
NEXT i
CLOSE #2
WINDOW CLOSE 1
MENU RESET
END

```

The following is an example of "data".

```

1066.,6547
1701.,3779
8325.,2036
5354.,653
3416.,5222
5394.,8737
8991.,8427
4555.,3365
0682.,061
6273.,4221
7359.,0271
8751.,6159
2997.,9926
5054.,1171
1676.,8473
7247.,7575
3633.,8048
893.,3025
8265.,3979
2705.,1882

```

فهرست راهنما

- | | |
|--|--|
| <p>امواج موئین ۲۰۸
انرژی</p> <p>~ آزاد</p> <p>تعریف ترمودینامیکی ~ هلمهولتز ۲۲
~ حلالیوشی ۹۶
~ گیس ۲۳
~ هلمهولتز اضافی ۲۲۹-۲۲۸۷
~ هلمهولتز در تابع پارش بنیادی ۷۳</p> <p>اصل کمیته ~ ۱۵
~ افت و خیز ۷۴-۷۶
پایستگی ~ ۸
~ پتانسیل ۲۲۶-۲۲۵
~ تلف ۲۸۵
~ جنبشی ۲۱۱-۲۱۴، ۲۲۵
~ چندفازی ۳۴-۳۸
~ داخلی ۶
~ سطح ۳۴، ۵۳-۵۷</p> <p>برگشت پذیر (ی) ۱۰-۱۱
بوزون ۱۰۲-۱۰۳، ۱۰۸-۱۱۱
بی دررو ۸
دیوارهای ~ ۸
فرایندهای ترمودینامیکی ~ ۸-۱۰</p> | <p>آب</p> <p>اثرات کوانتومی ~ ۲۱۷
بیشینه چگالی ~ ۳۰، ۲۴۱
پیوند هیدروژنی ~ ۲۴۰
تعادل ~ به وسیله یخ ۴۸-۵۰
ساختار مایعات در ~ ۲۴۰-۲۴۳
ظرفیت گرمایی ~ ۲۴۱-۲۴۲</p> <p>آنتالپی ۲۳
آنتروپی</p> <p>تعریف آماری ~ ۶۹-۷۰
~ در تعریف ترمودینامیک ۱۱-۱۶
~ در گاز کامل ۱۲۱، ۱۳۵</p> <p>اتفاق نادر در نمونه گیری غیر بولترمن ۱۹۴-۱۹۵</p> <p>اثر</p> <p>~ آبگریزی ۶۲
~ کوانتومی در سیالات ۲۱۰، ۲۱۶-۲۱۷
ارگودیک ۶۷، ۱۸۵، ۲۶۰-۲۶۱
اصطکاک و معادله لانژون ۲۸۴
اصل طرد پاؤلی ۱۰۳، ۲۲۵
اعداد اشغال ۱۰۲-۱۰۵
افت و خیز</p> <p>~ بحرانی و آبلسان بحرانی ۹۷
~ چگالی ۸۳-۸۴، ۹۶-۹۷</p> |
|--|--|

- پارامتر نظم ۱۴۵
 پاسخ خطی ۲۵۷-۲۵۴
 نوسانگر هماهنگ ۲۷۶-۲۸۵
 پایستگی
 در قانون اول انرژی ۸-۷
 ذرات در پخش ۲۶۹
 پتانسیل
 زوج ۲۲۵-۲۲۴
 شیمیایی
 ~ اضافه و حلال ۲۵۰-۲۴۹، ۲۳۶
 تعریف ترمودینامیکی ~ ۲۱-۱۹
 در افت و خیزها ۸۱-۸۳، ۹۹، ۱۱۵-۱۰۹
 در تعادل شیمیایی ۱۲۷-۱۲۸
 در تعادل فاز ۴۴-۵۲
 در یک گاز کامل کلاسیکی ۸۵، ۱۲۸، ۱۳۵
 ~ ندارد-جونز ۲۲۵-۲۲۶
 ~ نیروی میانگین ۲۲۴
 پخش ۲۶۹-۲۷۵، ۲۹۴
 پذیرفتاری ۹۴، ۱۴۷
 پراکندگی
 ~ پرتو x ۲۳۰-۲۳۳
 ~ فوتون ۲۳۰
 پوستهٔ مختصاتی ۲۲۰، ۲۳۸-۲۳۹، ۲۴۱-۲۴۲
 پیوند هیدروژنی ۲۳۹-۲۴۱
 تابع
 ~ افزایشی حالت ۱۱
 ~ پارش
 ~ بنیادی ۷۳
 حلالپوشی ~ ۲۳۲-۲۳۳
 در حد کلاسیکی ۱۱۵-۱۱۸، ۲۰۹-۲۱۱
- ~ در سیستم کوانتومی دوترازی
 ۱۷۱-۱۷۷، ۱۸۱
 ~ توزیع آرایشی کاهش یافتهٔ ویژه ۲۱۷
 ~ توزیع حفره‌ای ۲۳۷
 ~ توزیع حلالپوشی ۲۳۳-۲۳۴، ۲۴۹-۲۵۰
 ~ توزیع شعاعی ۲۱۹
 ~ برای قرصهای سخت ۲۴۴-۲۴۶، ۲۵۱-۲۵۴
 ~ جامد ساده ۲۲۰-۲۲۱
 ~ در نظریهٔ اختلال ۲۵۲-۲۵۳
 ~ سیال ساده ۲۲۰-۲۳۲
 ~ گاز ۲۲۱-۲۲۲، ۲۲۵-۲۲۶
 ~ مایعات مولکولی ۲۳۷-۲۴۲
 ~ جزئی
 ~ ارتفاعی ۱۲۶
 انتقال ~ ۱۲۰
 ~ در انرژی چرخشی ۱۲۶
 ~ در شبکهٔ هماهنگ ۱۰۵-۱۰۷
 ~ در مغناطیس آیزینگ ۱۳۹-۱۴۲، ۱۵۴-۱۷۷
 ~ کلان بنیادی ۸۱-۸۲
 ~ گاز شبکه ۱۴۲-۱۴۳
 ~ گازهای ایده‌آل ۹۹-۱۳۶
 ~ دلتای دیراک ۹۳، ۲۶۵-۲۶۷، ۲۷۰، ۲۷۹-۲۸۰
 ~ فرمی ۱۱۲-۱۱۵
 ~ کار برگشت‌پذیر
 ~ برای مدل آیزینگ مغناطیسی ۱۴۵، ۱۸۳-۱۸۴، ۱۹۶-۲۰۰
 ~ حلالپوشی و تعادل شیمیایی
 ۲۳۲-۲۳۷، ۲۴۹-۲۵۱
 ~ در سیالات چگالی کم ۲۲۷
 ~ و برد همبستگیها ۱۴۶، ۲۰۴-۲۰۵
 ~ همبستگی زمانی

- ~ تابع پاسخ ۲۸۰
 ~ در انواع شیمیایی ۲۶۵-۲۷۲
 ~ در سرعت ۲۶۰-۲۶۲، ۲۷۳-۲۷۴، ۲۹۰
 ~ سمگیری ۲۶۱-۲۶۲
 ~ و جذب ۲۸۴
 ~ همبستگی زوج ۲۱۹، ۲۴۸-۲۴۹
 تبدیلات لژاندر ۲۰-۲۳، ۷۱، ۷۹
 تبدیل کادانف ۱۶۰، ۱۶۵
 تحذب ۳۴، ۸۲
 تراکم پذیری
 تعریف ~ ۴۲-۴۳
 معیار پایداری ~ ۴۲-۴۳، ۸۲
 ترسیم ماکسول ۴۹-۵۲
 تصویران دروالسی ۲۵۳
 تعادل
 ~ از نظر ماکروسکوپیکی ۸، ۹، ۱۰
 ~ بین فازها ۴۴
 حالت‌های ~ ۸، ۹، ۱۰
 ~ شیمیایی ۱۲۷-۱۲۸، ۱۲۹، ۲۳۴-۲۳۷
 معیار ~ ۳۳-۶۳
 تعریف ترمودینامیک ۱۲
 تقارن شکسته ۱۴۴-۱۵۰، ۱۷۶، ۱۸۱-۱۸۲، ۲۰۴
 تقریب
 ~ استرلینگ ۷۷
 ~ بورن-اپنهایم ۱۲۲-۱۲۶، ۱۷۴-۱۷۵
 ۲۰۹-۲۱۰
 ~ مارکوفی ۲۸۹
 تکدامای جذب گیبس ۵۶
 توابع
 ~ پاسخ ۲۷۸-۲۸۱
 ~ توزیع آرایشی کاهش یافته ۲۱۷-۲۳۲
 ~ عمومی ۲۱۸
 ~ هلمهولتز ۲۶-۲۹، ۳۱
 ~ همبستگی زمانی ۲۵۷-۲۹۰
 توازن تفصیلی ۱۹۰، ۲۶۳
 توزیع
 ~ بین مولکولی ۲۳۶-۲۳۷
 ~ پلانک ۱۰۵
 ~ و فضای پیکربندی ۲۱۱، ۲۱۳-۲۳۲
 ثابت
 ~ آهنگ ۲۶۳-۲۶۹، ۲۹۳-۲۹۴
 ~ خودپخشی ۲۷۰-۲۷۴، ۲۹۱-۲۹۴
 جاذب ۲۸۱-۲۸۴
 جامدات
 تقریب هماهنگ ~ ۱۰۵-۱۰۷
 توزیع شعاعی ~ ۲۲۰-۲۲۱
 چسبندگی ۲۹۱-۲۹۴
 چگالش نور ۱۱۰
 چگالی
 ~ تابع پذیرفتاری ۹۶
 ~ حالت ۶۹
 حالت
 ~ براونی ۲۸۹-۲۹۰
 ~ تعادل پایدار ۱۶، ۳۸، ۴۴، ۴۸، ۵۷-۶۳، ۸۲
 ~ کواتومی ۶۵-۶۸
 ~ لختی ۲۷۲
 خط و نواحی همزیستی ۴۶-۵۲
 خم برگشت ۵۲
 خواص
 ~ افزایشی ۷، ۲۶-۲۹
 ~ نافزایشی ۱۲-۱۳
 خود

- ~ شباهتی ۱۸۲
 ~ گیراندازی ۲۰۸-۲۰۶، ۱۷۶
- دمای
 ~ بحرانی ۱۹۱، ۱۷۰-۱۳۸
 ~ بویل ۲۲۹
 ~ کوری ۱۹۱، ۱۳۸
 دو حالت سیستم کوانتومی در هنگرد بندادی ۹۷-۹۶
 دیفرانسیلهای ناکامل ۸
 دینامیک مولکولی ۱۸۴
 ~ تصادفی ۲۹۰
- ضریب
 ~ ساختار ۲۳۱
 ~ ویریا ۲۲۹
- طول موج
 ~ دوبروی ۲۱۶، ۱۳۳
 ~ گرمایی ۲۱۶-۲۱۵، ۱۳۳-۱۳۲، ۱۳۰
 طول و برد همبستگی ۲۰۴، ۱۴۸-۱۴۵، ۶۸
- ظرفیت گرمایی
 ~ آب ۲۴۲-۲۴۱
 تعریف ~ ۱۹
 ~ در اتلاف انرژی افت و خیز ۷۵
 ~ در فلز دمای پایین ۱۱۵
 ~ در مدل آیزینگ ۱۷۱-۱۶۹، ۱۴۲
 معیارهای پایداری ~ ۸۲، ۳۹
- سیال
 ~ قرص سخت ۲۵۱
 معادله حالت ~ ۲۵۲-۲۵۱
 ~ میله‌های سخت ۲۴۹-۲۴۸
 سیستم کوانتومی دوترازی
 ~ در تقارن شکسته ۱۸۲-۱۸۱، ۱۷۶
 ۲۰۴
- ~ در یکریختی توسط مغناطیس آیزینگ ۱۷۸-۱۷۱
 ~ مونیت‌کارلو ۲۰۷-۲۰۵، ۲۰۴-۲۰۰
 سینتیک شیمیایی ۲۹۴-۲۹۱، ۲۶۹-۲۶۳
 شار ۲۷۰-۲۶۹، ۲۶۷
 شبه ارگودیک ۱۹۵-۱۹۴، ۱۸۷-۱۸۶
 شبیه‌سازی ۶۳
 ~ دینامیکی مولکولی ۱۸۳
 ~ عدم قطعیت آماری ۱۸۶

- کار ۸-۷
- کاربرد تعادل گرمایی و دما ۱۶-۱۹
- کران گیس-بوگولیوف-فاینمن ۱۵۸، ۲۵۲
- کشش سطح ۵۳، ۱۴۴-۱۴۵
- کمیت تابعی ۲۰۱، ۲۷۸-۲۷۹
- کنش ۲۰۱
- گاز
- ~ شبکه ۱۴۲-۱۴۴، ۱۵۰-۱۵۱
- ~ فوتون ۱۰۳-۱۰۴
- ~ کامل ۸۱-۸۵، ۹۹-۱۳۷
- گذار(های)
- ~ از نظم به بی‌نظمی ۱۳۹
- ~ ترکیباتی ۹۷، ۱۳۰
- ~ مرتبه اول فاز ۴۶-۴۷
- ~ مرتبه دوم فاز ۴۶-۴۷
- گذر در مونت کارلو ۱۹۸-۱۹۹
- گرما ۸
- گروه باز بهنجارش ۱۵۹، ۱۷۱-۱۷۸
- مایعات وابسته و ناوابسته ۲۳۹، ۲۴۱
- مجموع و مسیر انتگرال ۱۷۴
- مد بهنجار ۱۰۶
- مدل(های)
- ~ آیزینگ ۱۳۸-۱۸۳
- ~ در گذار فاز ۱۳۸-۱۵۷
- ~ در مسیر مونت کارلو ۱۸۸-۲۰۹
- ~ در یکریختی سیستم تونلی کوانتومی ۱۷۱-۱۷۵
- ~ الکترونیهای رسانش ۱۱۲-۱۱۵، ۱۳۴-۱۳۵
- ~ اینشتین ۱۰۸
- ~ دبی ۱۰۸
- فراکتالها ۱۸۲
- فرصیه رگرسیون ۲۵۷-۲۶۰، ۲۶۲، ۲۶۴
- فرمول آنتروپی گیس ۷۹-۸۰، ۸۶-۹۲
- فرمولهای گرین-کرو ۲۷۴
- فرمی
- انرژی ~ ۱۱۳
- تکانه ~ ۱۱۳
- فرمیون ۱۰۳-۱۰۴، ۱۱۰-۱۱۵، ۱۳۲-۱۳۵
- فضای فاز ۶۵، ۲۱۰-۲۱۴، ۲۵۶، ۲۶۰، ۲۶۲
- ۲۷۶-۲۷۸
- فلزات ۱۱۲-۱۱۵
- فوتون ۱۰۲، ۱۰۵
- قاعده فاز ۴۴
- قانون
- ~ استوکس ۲۹۱
- ~ اول ترمودینامیک ۶-۱۰
- ~ دوم ترمودینامیک ۱۰-۱۳
- ~ در شرایط لازم تعادل و پایداری ۳۳-۶۳
- ~ در معنی آماری ۷۰
- گزاره وردشی ~ ۱۳-۱۶
- ~ فیک ۲۷۰
- ~ کنش جرم ۱۲۹
- ~ هنری ۲۵۰
- ثابت ~ ۲۳۴، ۲۵۰
- قرصهای سخت سیالات
- ~ در مونت کارلو ۲۴۲-۲۴۷
- قضیه
- ~ ائتلاف افت وخیز ۲۶۴-۲۶۵
- ~ انحراف ~ ۲۷۵-۲۷۸
- ~ کار برگشت پذیر اتمها و مایعات ۲۲۳-۲۲۵
- ~ ویریا ۲۲۷
- قید داخلی ۱۳-۱۶، ۳۳-۶۳

- مسیر ۶۵-۶۷، ۱۸۴-۱۸۷، ۲۴۴-۲۴۵، معادله ۲۶۰-۲۶۱، ۲۶۷-۲۶۸
- نظریه ~ اختلال ترمودینامیکی ۱۵۴-۱۵۹، ۱۹۳-۲۵۲
- اصلی ۱۹۰ ~ افت و خیزهای خودبه‌خودی معین ۲۶۲، ۲۷۷-۲۷۸
- ~ پیوستگی ۲۶۹-۲۷۰ ~ حالت گذاری ۲۶۷-۲۶۸
- ~ کلاسیوس-کلاپیرون ۴۷-۴۸، ۶۰ ~ معادله انتگرالی ۲۴۴
- ~ گیس-دوهم ۲۶-۲۹ ~ میدان متوسط ۱۵۰-۱۵۹، ۲۴۳-۲۴۴
- ~ لاتزون ۲۸۴-۲۸۶ ~ نظم بلند برد ۱۳۸، ۱۴۴-۱۵۰
- ~ بدون حافظه ۲۸۹ ~ نقطه ۲۸۸
- ~ تعمیم‌یافته ۲۸۸ ~ در خصوص طیفهای ارتعاشی ۲۹۰-۲۹۱
- ~ در قضیه افت و خیز اتلاف دوم ۲۸۸ ~ واندروالس ۵۱، ۶۰، ۹۶
- مغناطش ~ افت و خیز ~ ۹۴
- ~ خالص ۱۳۸-۱۵۴، ۱۹۶-۲۰۰، ۲۰۷-۲۰۸
- مغناطیدگی ~ در اسپین ۹۳
- ~ کار ترمودینامیکی ۵۸ مکانیک آماری ۱۳۷-۱۸۳
- مولد عدد کاتوره‌ای ۱۸۸-۱۸۹، ۲۰۴ مولی جزئی ۲۹
- مونت‌کارلو ۱۸۳-۲۰۹، ۲۴۲-۲۴۷
- الگوریتم متروبولیس ~ ۱۹۰، ۲۰۱، ۲۴۳-۲۴۴
- انتگرال مسیر کوانتومی ~ ۱۹۸-۲۰۱ رانش واداشته یا هوشمند ~ ۲۰۶
- نمونه‌گیری غیرولترمن ~ ۱۹۳-۲۰۲ میدان متوسط خودسازگار ۱۵۲
- میدانهای ترمودینامیکی ۳۸ میکروسکوپی ۶۴
- نظریه ~ بحرانی ۴۶-۴۷، ۵۱، ۹۶ ~ ثابت ۱۶۳-۱۶۴، ۱۶۹
- ~ متشکل ۴۶، ۵۱ ~ نماهای بحرانی ۱۴۲، ۱۵۴-۱۵۵، ۱۶۸-۱۷۰
- نمودار فاز ۴۵-۵۲ نمونه‌گیری ~ اهمیتی ۱۸۸
- ~ چتری ۱۹۴-۲۰۰ نوسانگر هماهنگ ۱۰۳-۱۰۵، ۱۲۵، ۲۴۷، ۲۸۴، ۲۹۱-۲۹۰
- نیم‌رساناها ۱۳۴ واهلش ۶۸، ۲۵۶-۲۸۱
- ~ نمای ۲۷۴، ۲۹۰ هنگرد ~ بندادی ۷۱-۷۶
- تعریف ~ ۶۶-۶۷ ~ تعمیم‌یافته ۷۹-۸۳
- ~ کلان بندادی ۸۱-۸۲ ~ میکروبندادی ۶۸-۷۱
- هم‌ارزی ~ ۷۴